

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-072544  
(43)Date of publication of application : 12.03.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/08  
G03G 9/097  
G03G 9/09  
G03G 9/087  
G03G 9/10  
G03G 15/08

(21)Application number : 2000-262614

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 31.08.2000

(72)Inventor : FUJITA RYOICHI  
OKADO KENJI  
MIKURIYA YUJI  
YOSHIZAKI KAZUKI  
NAKAYAMA KENICHI  
IKEDA NAOTAKA

## (54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER AND IMAGE- FORMING METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a toner, having superior chargeable stability and capable of obtaining an image high in image density and definition even for long-term use.

**SOLUTION:** In the electrostatic charge developing toner having toner particles, containing at least binder resin and coloring agent and having external additives, the average circularity of the toner particles is  $\geq 0.960$  and at least titanium oxide fine particles and silica fine particles are externally added to the toner particles. The number isolation rate of titanium oxide fine particles ( $Y_t$ ) on the toner particle surfaces ranges from 1.00 to 50.00%, and the number isolation rate of silica fine particles ( $Y_s$ ) is in the range of 0.01 to 4.00%, with  $Y_t > Y_s$ .

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] In the toner for electrostatic-charge image development which has the toner particle and external additive which contain binding resin and a coloring agent at least, the average circularity of this toner particle is 0.960 or more. This toner particle Externally adding of a titanium oxide particle and the silica particle is carried out at least, and the rate of number isolation of this titanium oxide particle in this toner particle front face ( $Y_t$ ) is 1.00 – 50.00%. The toner for electrostatic-charge development characterized by for the rate of number isolation of this silica particle ( $Y_s$ ) being 0.01 – 4.00%, and being  $Y_t > Y_s$ .

[Claim 2] The toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 characterized by for said  $Y_t$  being 3.00 – 40.00%, and  $Y_s$  being 0.02 – 2.90%.

[Claim 3] The toner for electrostatic-charge development according to claim 1 or 2 characterized by for the first [ an average of ] particle size of this titanium oxide particle that carries out externally adding to this toner particle being 5–200nm, and the first [ an average of ] particle size of this silica particle that carries out externally adding to this polymerization toner particle being 4–120nm.

[Claim 4] This toner particle is a toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 3 characterized by being a polymerization toner particle containing the resin compounded by the polymerization of a polymerization nature monomer at least, a coloring agent, an electric charge control agent, and a release agent.

[Claim 5] It is the toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 4 characterized by for this toner particle being a full color toner containing the coloring agent chosen from the group who consists of a yellow coloring agent, a Magenta coloring agent, a cyanogen coloring agent, and a black coloring agent, and using this color toner as a color toner for forming a full color image using a yellow toner, a Magenta toner, a cyanogen toner, and a black toner.

[Claim 6] The toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 5 with which the externally adding process which makes an external additive adhere to this toner particle front face is characterized by carrying out by dividing into 2 of a pre-rotation process and a post-rotation process processes.

[Claim 7] The toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 6 with which rotational speed which mixes an external additive with a toner particle is characterized by being the relation of a rotation-after pre-rotation process > process in said externally adding process.

[Claim 8] The latent-image formation process which forms an electrostatic latent image on this photo conductor by performing image exposure on a photo conductor front face from an electrification member; This electrostatic latent image is developed with the toner for electrostatic-charge development according to claim 1 to 7 made into toner \*\*\*\*\* at the time of \*\*. The development process which forms a toner image; In the image formation approach of having the fixing process fixed to imprint material in the toner image on the imprint process; imprint material imprinted without imprint minding this toner image through a middle imprint object The image formation approach characterized by the surface roughness  $R_z$  of this toner support being 5–15 micrometers.

[Claim 9] The image formation approach according to claim 8 characterized by using the two component developer which carried out mixed preparation of the carrier particle which consists of the toner for electrostatic-charge development and a magnetic particle according to claim 1 to 7.

[Claim 10] The image formation approach according to claim 8 or 9 characterized by  $R_z$  being 8–13 micrometers in the first half.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the toner and the image formation approach which are used for a xerography or an electrostatic printing method. A stable electrification property is acquired by using for the toner particle front face of the configuration near a real ball the developer which has the non-subtlety particle excellent in electrification grant and fluid grant. It is related with carrying out development visualization of the latent image which electrified the photo conductor which has a charge impregnation layer by that cause by making an electrical potential difference impress from an electrification member more faithfully, and obtaining high imprint nature.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as an electrophotography process, many approaches are learned as indicated by U.S. Pat. No. 2,297,691. Uniform electrification of the photo conductor top which generally used the photoconductivity matter is carried out, an electric latent image is formed by image exposure, after developing negatives with a toner, using this latent image as a visible image subsequently and imprinting a toner image to imprint material, such as paper, if needed, a toner image is established on imprint material with heat, a pressure, etc., and a duplication or printed matter is obtained. Moreover, the toner particle which remained on the photo conductor, without imprinting on imprint material is removed from on a photo conductor by the cleaning process, and blade cleaning, fur brush cleaning, roller cleaning, etc. are used as the means.

[0003] When seen from the equipment side, since the cleaning equipment to apply was provided, equipment became large inevitably, and it had become a neck when aiming at miniaturization of equipment.

[0004] Furthermore, a cleaning loess system, a toner reuse system, etc. out of which a waste toner does not come in the semantics called effective use of a toner were desired rather than the viewpoint of ecology.

[0005] Development coincidence cleaning or the indication of the technique called cleaner loess is considering as one image per one photo conductor revolution in JP,5-69427,B, and he is trying for the effect of the toner of a transfer residue complementary not to appear in the same image conventionally. Moreover, although the toner of a transfer residue complementary was scattered and it scattered on the photo conductor by the member, and the configuration which is hard to actualize on an image was indicated by un-patternizing at JP,64-20587,A, JP,2-259784,A, JP,4-50886,A, and JP,5-165378,A even when multiple-times use of the photo conductor same front face was carried out per image, the trouble was in degradation of image quality. Furthermore, although it focused by the thing in JP,5-2287,A for which the relation of the amount of toner electrifications of the circumference of a photo conductor is specified on the configuration out of which POJIMEMORI under the effect of the toner of a transfer residue complementary, NEGAMEMORI, etc. do not come on an image like, it was not indicated by what kind of configuration the amount of toner electrifications is controlled concretely.

[0006] Furthermore, approaches, such as using the toner which irradiates not the thing about image exposure but the light of high intensity in view of techniques, such as JP,59-133573,A which is indicating the technique relevant to cleaner loess, JP,62-203182,A, JP,63-133179,A, JP,2-302772,A, JP,4-155361,A, JP,5-2289,A, JP,5-53482,A, and JP,5-61383,A, or penetrates the light of exposure wavelength, are proposed. However, a blot arises in dot formation of the latent image itself, it is not enough as isolated dot repeatability just to only strengthen exposure reinforcement, and resolution is inferior in respect of image quality. It becomes an image without gradation nature especially by the graphic image.

[0007] Moreover, although the effect of light transmission is large about the fixed toner which graduates indeed and does not have a grain boundary about the means using a toner which penetrates the light of exposure wavelength, as a mechanism which interrupts exposure, dispersion in a toner particle front face is a main thing, and effectiveness is thinner than coloring of the toner itself. Furthermore, narrowing and an exposure means by which at least three kinds of wavelength differs when colorization is aimed at in addition are required, and the

range of selection of the coloring agent of a toner moves against the simplification of the equipment which is one of the descriptions of development coincidence cleaning.

[0008] moreover, the thing for which it is in the inclination which produces an image defect by poor electrification by the dirt (SUPENTO) of an electrification member, and a problem produces in endurance in the image-formation approach using contact electrification, and the effect of poor electrification by the dirt of an electrification member is prevented also in electrification by the charge impregnation to a charged member — many — it was pressing need in order to enable the print of several sheets.

[0009] The image formation approach of also performing cleaning of the transfer residue complementary toner on a photo conductor to JP,4-234063,A, JP,6-230652,A, etc. in a tooth-back exposure coincidence development method at coincidence as an example applied to the system called cleaning loess and development coincidence cleaning, using contact electrification is indicated.

[0010] however, these proposals are applied to the image formation process which made electrification potential and development impression bias low electric field, and are conventionally applied to electrophotography equipment widely — more — high — in the image formation in electric field electrification / development impression bias, image defects, such as stripe Poti by leak, will be produced. Moreover, although the approach of preventing by making the toner which adhered the bad influence by adhesion in the electrification member of a transfer residue complementary toner to the electrification member at the time of non-image formation shift to a photo conductor is proposed, the effect on the development by improvement in the recovery nature in the development process of the toner which shifted to the photo conductor, and toner recovery at a development process is not described.

[0011] Furthermore, the thing for which POJIMEMORI will be produced on an image, without collecting and going out in a development part if concentration is higher than a perimeter and there are too many toners of an occurring [ POJIGOSUTO ]; transfer residue complementary, since a toner will be developed on the photo conductor front face where a transfer residual toner exists, if the cleaning effectiveness of a transfer residual toner is inadequate at the time of development; it has not resulted in essential solution to these troubles.

[0012] Moreover, that especially the protection from light by the transfer residual toner poses a problem is the case that the die length for a photo conductor round is shorter than the travelling direction die length of imprint material, when a photo conductor front face is repeatedly used to the imprint material of one sheet that is,. In order that a transfer residual toner may carry out electrification exposure development in the condition of existing on a photo conductor, Since the potential in the photo conductor surface section in which a transfer residual toner exists has not fallen enough and development contrast becomes inadequate, About reversal development, it appears on an image as NEGAGOSUTO with concentration lower than a perimeter.; again The photo conductor which passed electrostatic image transfer is charged in general in reversed polarity with the toner electrification polarity, and by degradation of the charge impregnation nature of the photo conductor by repeat use etc. The toner of a transfer residue complementary which is not controlled by the electrification polarity of normal in an electrification member leaks from an electrification member during image formation, interrupts exposure, and disturbs a latent image, and desired potential cannot be obtained, but NEGAMEMORI is generated on an image.; the essential solution to these troubles is called for.

[0013] On the other hand, as for output equipment using the above-mentioned electrophotography process, such as a copying machine and a laser beam printer, the high-definition image more faithful to a manuscript is demanded by low-cost-izing or advance of digital technique in recent years using much image information. Reappearing very minutely and faithfully is called for without crushing or breaking off until it results in a detailed part in a copy although it was especially called the print photograph, the catalog, the map, etc.

[0014] What is imprinted on a transfer paper in a form with the toner still nearer to 100% after development is desired there being little spilling of a toner and maintaining electrification ability with the expensive toner itself to a latent image, under the process called development, an imprint, and fixing also as a property of a developer, in the flow of such a technique.

[0015] Technique, such as taking the technique to which rubbing of the latent-image image on latent-image support is carried out by this chain-like cluster, and a gestalt in which a toner tends to fly by making bias electric field impress between developer support and latent-image support further, has been used maintaining the chain-like cluster of the developer on developer support at a dense condition conventionally as a means which raises image quality under an electrophotography process. Moreover, the technique of making maintain permanently electrification ability high because the development counter itself raises the churning nature in a vessel, and making it like etc. is used. Furthermore, the means referred to as making the dot size of a latent image itself minute, and raising resolution is also considered.

[0016] The means concerning such development is very effective, when obtaining high definition, it is the end of an important technique, but if an example is taken by the point of the further image quality amelioration, it is

possible that the own property of a developer influences greatly.

[0017] It becomes easy to produce the fall of potential and the development nature of the toner of the lowest layer and the maximum upper layer may differ as it will go to the outermost layer, if a toner is formed in a latent-image part at a multilayer by putting under the image formation for obtaining especially a full color image, and developing and imprinting a monochrome toner over many times.

[0018] Moreover, the evil which the color mixture nature after heating melting also became poor, and it not only becoming impossible to obtain faithful color reproduction nature but said it as toner spilling by the fall of imprint nature or the non-latent-image potential section is sometimes caused plentifully.

[0019] Although it is considered as mentioned above that a toner property influences the improvement in image quality greatly from a process-standpoint, various developers are conventionally proposed for the purpose which raises image quality. For example, in JP,51-3244,A, the nonmagnetic toner which regulated particle size distribution and meant the improvement in image quality is proposed. In this toner, the toner which has the particle size of 8-12 micrometers is a subject, it is comparatively coarse, and according to examination of this invention persons at this particle size, the close toner flight to a latent image is difficult, and 5 micrometers or less are several 30% or less, and, as for particle size distribution, the point referred to as being broadcloth also has the inclination to reduce homogeneity, from the property said that 20 micrometers or more are several 5% or less. It is such a coarser toner particle, and the gap between toner particles needs to be fill uped with piling up the toner particle of each class thickly under the above multilayer configurations, in order to form a clear image using the toner which has broadcloth particle size distribution, and it is necessary to raise apparent image concentration, and also has the trouble said that toner consumption required in order to take out predetermined image concentration increases.

[0020] Moreover, although the nonmagnetic toner whose mean particle diameter is 6-10 micrometers and whose most particles are 5-8 micrometers is proposed in JP,58-129437,A, there are few particles 5 micrometers or less as several 15% or less, and there is an inclination for the image which sharpness lacked to be formed.

[0021] According to examination of this invention persons, it was checked that toner particles 5 micrometers or less are functions main to reproduce the minute dot of a latent image clearly, and for a toner appear in the whole latent image precisely. Especially, in the electrostatic-charge latent image on a photo conductor, the edge section has field strength higher than the interior because of concentration of line of electric force, and the sharpness of image quality is influenced by the quality of a toner particle gathering in this part. According to examination of this invention persons, it became clear that it is effective in the amount of a particle 5 micrometers or less raising highlights gradation nature.

[0022] However, especially a toner particle 5 micrometers or less has the strong adhesion force to a latent-image support front face, and stops being able to clean a transfer residual toner easily. Furthermore, low electric resistance objects and toners, such as paper powder or an ozone addition product, may fix on a photo conductor by continuing print-out continuously.

[0023] Although adding the non-subtlety fine particles whose BET specific surface area by nitrogen adsorption is 0.5-30m<sup>2</sup>/g as an abrasive material in JP,60-32060,A or JP,60-136752,A is proposed for the purpose cutting off this low electric resistance object or the toner which fixed Although it was effective in avoiding a toner fixing phenomenon, it was inadequate for the desired polish effectiveness being hard to be acquired if the electrification stability of a developer does not improve, and attaining stabilization of cleaning as a result.

[0024] Furthermore, although the proposal by which addition mixing of two sorts or three sorts of non-subtlety particles was carried out at the toner is made in JP,61-188546,A, JP,63-289559,A, JP,7-261446,A, etc. again, it is mainly concerned with the polish effectiveness which is the purpose which removes fluid grant and the fixing matter of a photo conductor, and the effectiveness which raises the imprint nature of a toner remarkably is not acquired. Moreover, when the non-subtlety particles (silica etc.) of the same kind are used, the electrification grant nature of a toner becomes unstable in addition to the effectiveness of fluid grant, and it may also become the cause which causes toner scattering, fogging, etc. Furthermore, it is the proposal of only mean particle diameter, and although the particle size distribution of a non-subtlety particle are unknown, there is also a possibility of becoming the cause which causes toner fixing to a photo conductor depending on a reason and the particle-size-distribution order which it has.

[0025] moreover, by one side, as a developer in the case of obtaining a full color image From a viewpoint called good color reproduction nature and high definition, the so-called development method of the binary system which generally consists of a toner and a carrier is used in many cases. You make it this developer charged in the amount of electrifications of a request of a toner, and an electrification polarity by friction with a carrier. In order to obtain a good visible image from it being what develops an electrostatic image using electrostatic attraction, it is required for the frictional electrification nature of the toner which becomes settled mainly with relation with a carrier to be good. Furthermore, importance is naturally attached to stabilization of the frictional

electrification nature of a toner also from using the electrification grant from the amount of electrifications, or specification-part material generated by the rubbing of nonmagnetic toner particles like the above, and developing an electrostatic image in recent years, although it is increasing also when obtaining a full color image from a viewpoint called the further miniaturization and further cost cut in respect of equipment using the development method of a nonmagnetic toner and an one component system.

[0026] Many researches are made that examination of the charge control agent added to retrieval of carrier core material and carrier coat material, optimization of the amount of coats, or a toner to the problems above today and a fluid grant agent, amelioration of the binding resin which serves as a parent further, etc. should attain the frictional electrification nature which was excellent in all in all the ingredients that constitute a developer.

[0027] For example, as a technique which adds the electrification adjuvant like an electrification nature particle to a toner, the technique referred to as obtaining the frictional electrification nature which added the fluorine content compound to JP,61-160760,A again at the developer, respectively, and was stabilized in a toner and the resin impalpable powder of reversed polarity is proposed by JP,52-32256,B and JP,56-64352,A, and development of many electrification adjuvants is performed to them even today.

[0028] Furthermore, many things are devised as the technique of adding the electrification adjuvant like the above. For example, the technique made to adhere to a toner particle front face according to the electrostatic force of a toner particle and an electrification adjuvant or Van der Waals force is common, and churning, a mixer, etc. are used. However, it is not easy to make homogeneity distribute an additive on a toner particle front face in this technique, and it is difficult to avoid existence of the additive which additives would become a toner particle with the aggregate by un-adhering, and would be in the so-called free state. This inclination becomes so remarkable that particle size is so fine that the specific resistance of an electrification adjuvant is large. In such a case, effect comes out for the engine performance as a developer. For example, the amount of frictional electrifications of a toner becomes unstable, and image concentration is not fixed, and it becomes an image with much fogging. Or when the continuation copy etc. was performed, it had the fault of \*\* which the content of an electrification adjuvant cannot change and cannot hold image quality at the time of the first stage.

[0029] As other addition technique, there is the technique of adding an electrification adjuvant beforehand with binding resin and a coloring agent at the time of manufacture of a toner. However, control of the addition of an electrification adjuvant, the variance to a front face, etc. is not easy for the electrification adjuvant or electric charge control agent which it is the things near the toner particle front face that equalization of an electric charge control agent is not easy and to contribute to electrification nature substantially, and exist in the interior of a particle in order not to contribute to electrification nature. Moreover, the actual condition is that the thing of sufficiently satisfactory quality is not obtained only by using an electrification adjuvant — also in the toner obtained by such technique, the amount of frictional electrifications of a toner is unstable, and what satisfies a developer property like the above-mentioned cannot be obtained easily.

[0030] Thus, although the attempt referred to as making particle size of a toner fine and attaining high-definition colorization is also made in the technical field concerned while the demand of the high definition and high-definition-izing of a copying machine, a printer, etc. increases in a commercial scene, if particle size becomes fine, the surface area per unit mass will increase, and we are in the inclination for the amount of electrifications of a toner to become large, and are just going to be anxious about light image density and durable degradation. In addition, since the amount of electrifications of a toner is large, the adhesion force of toners is strong, a fluidity falls, and a problem arises in the TORIBO grant to the stability and the supply toner of toner supply.

[0031] Moreover, in full color image formation, in order to carry out the multiplex imprint of the toner of each color, the imprint property excellent in the toner is required. In order to raise the imprint nature of a toner, it is necessary to make small adhesion over the electrostatic latent-image support of a toner, and it is effective in it to make a non-subtlety particle adhere to to make the particle shape of a toner conglomerate or a toner particle front face.

[0032] However, various technical problems exist in satisfying the above-mentioned property. For example, if external additives, such as a silica particle and a titania particle, are used so much in order to raise the fluidity of a toner, and imprint nature more when the diameter globular form toner particle of a granule is used, in order to raise image quality and imprint nature, since the amount of the external additive added by the toner will increase, the problem said that the amount of the external additive which fixes on a photo conductor front face also increases will become remarkable. If the amount of the above-mentioned external additive is reduced to the appearance which fixing does not generate, a fluidity not only becomes inadequate, but the stress within the developer at the time of \*\*-proof etc. will become a cause, toner condensation will arise, and it will cause the problem of the white omission in a solid image.

[0033] In order to solve such a problem, it has proposed that the above-mentioned problem is solvable because volume mean particle diameter uses a specific external additive for the globular form toner particle by which it

was diameter[ of a granule ]-ized and whose shape factors SF 1 are 100–130 with 3–7 micrometers by JP,10–207113,A etc.

[0034] However, although high imprint nature is expectable from the configuration of the toner particle in the above-mentioned official report, since at least two or more sorts of external additives are contained and 8.0 mass % content of is done at the maximum to a toner particle as the content, we are anxious about the desorption from a toner particle front face. As an adhesion parameter of an external additive [ as opposed to / that especially the configuration of a toner particle is a direction more near a real ball / a toner particle front face ] From there being few conditions that a trap is carried out to the irregularity on the front face of a particle, and electrostatic rule becoming large When electrification becomes supersaturation, electrification of external additive particles repels each other, and it is expected that the external additive isolated from a toner increases. In a development process with a cleaning loess device, since an isolation external additive is unrecoverable, a photo conductor can be shaved and the evil said that the own electrification property of a \*\* toner becomes unstable arises.

[0035] Although specifying the shape factor of the resin particle and metallic oxide which are used as an external additive in JP,10–003179,A etc. is proposed in the viewpoint called shape factor of a particle The degree of sphericity of the external additive said here and whenever [ concavo-convex ] are not things to suggest participating in the removal engine performance of cleaning nature or an affix in the device which used the cleaning member greatly, and improve the instability of the electrification property by balking of the external additive from a toner front face etc.

[0036] About the configuration of a toner particle, the adhesion condition of an external additive over the spherical toner obtained according to the emulsion polymerization is shown in JP,11–174734,A. Problem solvings, such as toner scattering in a development imprint process, are suggested by taking the externally adding process from which reinforcement differs what an external additive tends to be isolated from the high toner particle of a degree of sphericity to in this official report. Although toner scattering and fogging by the external additive isolation which the high toner particle of a degree of sphericity has potentially are mitigated by the toner configuration which surely is proposed in this official report The load applied to a toner particle when using as a two component developer has the large place depended on rubbing with the carrier particle in a development counter. It is that the amount of toners which adhesion of the external additive to a development sleeve front face will produce the external additive which separated within the development counter if the condition of taking with a developer, taking the surroundings and for a long time, and turning continues, the conveyance nature of a two component developer falls by that cause, and is supported by the sleeve front face falls. Before causing the problem called toner scattering and fogging, we will be anxious about the fall of image concentration.

[0037] From the point said like this, the approach of carrying out externally adding of the non-subtlety particle is proposed by the toner, and it is widely used for it in order to improve flowability, an electrification property, etc. of a toner in recent years.

[0038] For example, by JP,4–9860,A, JP,5–66608,A, etc., the non-subtlety particle which performed hydrophobing processing, or after carrying out hydrophobing processing, the approach of using together a hydrophobing processing inorganic particle and a silicone oil processing inorganic particle etc. is learned for addition or JP,61–249059,A, JP,4–264453,A, and JP,5–346682,A in the non-subtlety particle further processed by silicone oil etc.

[0039] However, although the effectiveness which raises a fluidity in these proposals etc. is seen, when using a toner with a more small particle size, the room of the further improvement is seen, in lack of the non-subtlety particle from a toner front face, isolation, etc., it is not especially clear, and the amount of a lack inorganic particle when obtaining the stable amount of electrifications is not clear. Even if it adds the non-subtlety particle of a certain constant rate, it becomes easy to produce the problem called increase of fogging, and generating of image concentration nonuniformity in several multi-sheet image output [ in / high-humidity environment Shimo etc. / that the amount of the non-subtlety particle held on a toner front face is unstable ].

[0040] About the rate of isolation of an external additive, reduction of the amount of toners supported with specifying the rate of external additive isolation of a silica and a titania system in JP,11–258847,A etc. by the above sleeve front faces is prevented, and it is suggested that stable image concentration is obtained. However, the toner mother particle used if it results in this official report is a toner particle obtained by the grinding method, high imprint nature is hard to be obtained from not performing special surface treatment etc., it is also considered that existence of the residual toner in a photo conductor front face increases by that cause, and possibility that the problem which affects the image quality of filming etc. will occur can guess easily.

[0041] Moreover, recently expresses the free state of an external additive by specifying the difference of the mean particle diameter of the toner to which the toner mother particle and the external additive have adhered in JP,2000–47417,A, JP,2000–47418,A, JP,2000–47425,A, JP,2000–47426,A, JP,2000–47479,A, etc. piling up by the

member part by which existence of the toner with which the external additive has not adhered to homogeneity regulates a developer to a sleeve front face, if it results in this official report — it is — passing through — etc. — it has suggested controlling generating. However, in this official report, the description about the two component developer which comes to carry out mixed preparation of a toner and the carrier has the unknown state of stress which there is nothing and a toner receives in a development counter. moreover, the front face of the toner particle which is the parameter which contributes to external additive adhesion to a toner particle greatly since the concrete manufacture means of a toner is not indicated — description — voice is unknown, it boils somehow or other whether the effectiveness suggested is acquired, it is related, and there are many unknown points.

[0042] Thus, it is clear that existence of the external additive in a toner front face is important on a means to mainly attain stabilization of an electrification property.

[0043]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is to offer the toner and the image formation approach which solved the trouble of the above-mentioned conventional technique.

[0044] That is, the purpose of this invention is excellent in electrification stability, and its image concentration is high also in long-term use, and it is to offer the toner and the image formation approach of obtaining a high definition image.

[0045] Furthermore, the purpose of this invention is by using the two component developer which comes to mix the high nonmagnetic toner and carrier particle of imprint nature to offer the image formation approach which an image defect cannot generate easily in prolonged use.

[0046]

[Means for Solving the Problem] In the toner for electrostatic-charge image development which has the toner particle and external additive with which this invention contains binding resin and a coloring agent at least The average circularity of this toner particle is 0.960 or more. This toner particle Externally adding of a titanium oxide particle and the silica particle is carried out at least, and the rate of number isolation of this titanium oxide particle in this toner particle front face ( $Y_t$ ) is 1.00 – 50.00%. The rate of number isolation of this silica particle ( $Y_s$ ) is 0.01 – 4.00%, and it is related with the toner for electrostatic-charge image development characterized by being  $Y_t > Y_s$ .

[0047] Moreover, the latent-image formation process which forms an electrostatic latent image on this photo conductor when this invention performs image exposure on a photo conductor front face from an electrification member; This electrostatic latent image is developed with the toner for electrostatic-charge image development currently supported by toner support. The development process which forms a toner image; In the image formation approach of having the fixing process fixed to imprint material in the toner image on the imprint process; imprint material imprinted without imprint minding this toner image through a middle imprint object It is related with the image formation approach characterized by the surface roughness  $R_z$  of this toner support being 5–15 micrometers using the toner of the above-mentioned configuration as this toner.

[0048]

[Embodiment of the Invention] When this invention persons inquired wholeheartedly, it became clear that the imprint nature of a toner became that the average circularity of a toner is 0.960 or more with a very good thing. This has the small touch area of a toner particle and a photo conductor, and is considered for the adhesion force to the photo conductor of the toner particle resulting from an image-force, Van der Waals force, etc. to decline. Furthermore, since the circularity of a toner is very high, a toner becomes possible [ forming an ear uniform in the development section, and thin, and performing faithful development to a latent image ], and can expect improvement in image quality.

[0049] Moreover, in circularity distribution of a toner, it means that many of toner particles have a configuration near a real ball as mode circularity is 0.990 or more, and the above-mentioned operation becomes much more remarkable, and imprint effectiveness will become very high.

[0050] Therefore, if such a toner is used, imprint effectiveness is high, in order that a transfer residual toner may decrease very much, the toner in the pressure-welding section of an electrification member and a photo conductor decreases very much, while stable electrification is performed, toner welding is prevented, and it is thought that an image defect is controlled remarkably.

[0051] In the image formation approach including the contact imprint process which an omission tends to generate during an imprint, such effectiveness becomes more remarkable and shows up.

[0052] In addition, with the "average circularity" in this invention, it uses as a simple approach of expressing the configuration of a particle quantitatively, and by this invention, it measures using the TOA Medical Electronics flow type particle image analysis apparatus "FPIA-1000", and the value which asked for the circularity of the measured particle by the bottom type, and \*\*(ed) total of the circularity of all the measured particles with the

total particle number is defined as average circularity.

[0053]

[Equation 1]

$$\text{円形度} = \frac{\text{(粒子像と同じ投影面積を持つ円の周囲長)}}{\text{(粒子の投影像の周囲長)}}$$

[0054] Moreover, "mode circularity" is the circularity of the peak from which the circularity of the toner divided and measured is assigned to each division range according to circularity, and a frequency value serves as max in circularity frequency distribution 61 for every 0.01 in from 0.40 to 1.00 about circularity.

[0055] It measures with said equipment, 10ml of water which is dissolving about 0.1mg of the Nonion mold surfactants being made to distribute toner about 5mg as a measuring method, preparing dispersion liquid, irradiating a supersonic wave (20kHz, 50W) for 5 minutes at dispersion liquid, and using dispersion-liquid concentration as 5000–20000-piece/microl, and average circularity and circularity distribution are searched for.

[0056] The "average circularity" in this invention is the index of the degree of the irregularity of a toner particle, and average circularity serves as a small value, so that 1.00 is shown and toner particle shape becomes complicated, when a toner is a perfect globular form.

[0057] It found out improvement in an imprint property is not only attained because the average circularity of a toner particle approaches a globular form more or more with 0.960 in this invention, but that can attain stabilization of an electrification property because it is the range where the rate of isolation of the external additive by which externally adding is carried out under this toner configuration is shown in a claim, and the reinforcement of a developer was attained further.

[0058] It was most which is obtained by manufacture means by which the toner particle (magnetism and nonmagnetic) conventionally used for a xerography is generally called the grinding method. Although this manufacture means obtains a toner particle by applying the mechanical shock force etc. for the raw material mainly concerned with a coloring agent and thermoplastics after melting and kneading, it shows not a not necessarily uniform condition but a value also with the low average circularity of the toner particle shown in the above about the concave convex voice and particle shape on the front face of a toner from the process.

[0059] About the frictional electrification property generated when such a toner particle of particle shape carries out friction mixing within a development container etc., a development property that it is difficult to attain equalization of the electrification property seen per 1 particle and stable is hard to be acquired.

[0060] Although an electric charge control agent etc. is made to contain and own electrification ability of a toner particle is raised into a toner particle as a means which generally raises a frictional electrification property and is made into homogeneity Since the distributed condition in a toner particle influences an electrification property greatly when obtaining a toner particle using the above-mentioned manufacture means, as a high means of immediate effect nature The external additive centering on a non-subtlety particle is mainly used by many opportunities in order to perform stable charge generating on the toner particle front face which contributes to frictional electrification most.

[0061] Although the above-mentioned external additive is made to adhere to a toner particle front face mechanically, electrostatic, or in mechanochemical with the mixed equipment mainly represented by the Henschel mixer etc., in the case of the toner particle obtained by the grinding method, the trap of the external additive becomes is easy to be carried out to the crevice in the front face, and external additive balking from a toner particle front face has high possibility of decreasing.

[0062] However, on the other hand, the fluidity of the toner particle which is one of the effectiveness acquired with an electrification property may be spoiled, or if it is going to make a superfluous external additive adhere to a toner particle front face in order to compensate them, toner scattering may be produced by external additives being charged. Moreover, since an external additive particle exists in the crevice of a toner particle front face, we are anxious about the fall of the imprint nature by the abundance of the external additive in a surface point of contact in case toner particles rub decreasing seemingly, and the spacer effectiveness that toner particles become easy to fly decreasing.

[0063] On the other hand, the toner particle shown by this invention is characterized by being the polymerization toner particle obtained by carrying out the polymerization of the polymerization nature monomer presentation thing. After this polymerization toner particle's making homogeneity dissolve or distribute a polymerization nature monomer and a coloring agent (for the need to be accepted further and for them to be a polymerization initiator, a cross linking agent, an electric-charge control agent, and other additives) and making it into a monomer presentation thing, it distributes this monomer presentation thing using an agitator suitable in the continuation layer (for example, aqueous phase) containing a distributed stabilizer, makes a polymerization reaction perform to coincidence, and obtains the toner which has a desired particle size. Since each toner particle shape is mostly

equal to the globular form compared with the toner particle by which the polymerization toner particle obtained by this polymerization method was manufactured by the grinding method, the toner particle which fulfills indispensable thing nature conditions to this invention which the average circularity of a toner particle says or more as 0.960 is easy to be obtained like the above-mentioned.

[0064] In the toner particle of this invention, like the toner particle obtained by the grinding method, although it sets to make an external additive adhere to a polymerization toner particle front face to one of the descriptions In the front face of the polymerization toner particle which average circularity said or more as 0.960 since there are few concave heights An external additive works effectively as spacer effectiveness in a surface point of contact in case toner particles rub, a polymerization toner particle becomes easy to fly by the development part in an electrophotography process, and a high imprint property is acquired.

[0065] However, it is rare to have said that the trap of the external additive was carried out to a crevice by that there are few surface concave heights compared with the toner particle obtained by the grinding method. Even if it makes an external additive adhere to a polymerization toner particle front face mechanically and electrostatic with the same means as the toner particle obtained by the grinding method, with loads, such as friction mixing of polymerization toner particles, many external additives of isolation arise and the electrification property of a polymerization toner particle falls remarkably.

[0066] Moreover, although also making an external additive adhere to a polymerization toner particle front face firmly with a mechanochemical means is considered easily, since the impulse force made to adhere is strong and it becomes the form where an external additive is buried in a polymerization toner particle front face, the fluidity of a polymerization toner particle falls remarkably, the mixed churning engine performance in a development container falls, and the standup of an electrification property gets worse.

[0067] The suitable thing was found out, when using a titanium oxide particle and a silica particle at least raised an imprint property as an external additive made to adhere to the front face of the polymerization toner particle concerning this invention and a stable electrification property was acquired.

[0068] As for the titanium oxide particle by which externally adding is carried out to this toner particle, it is desirable that the first [ an average of ] particle size is 5–200nm, and the first [ an average of ] particle size of a silica particle is 4–120nm further.

[0069] It becomes possible to manage faithful dot reappearance to a latent image by maintaining the first [ an average of ] above-mentioned particle size. However, even if the range of this diameter of a primary particle is greatly concerned with the particle shape and the externally adding process of a polymerization toner particle which were mentioned above and average circularity carries out externally adding of this titanium oxide particle and the silica particle to 0.960 or less toner particle, the effectiveness taken above in any way is hard to be acquired.

[0070] When like, the thing from which the first [ an average of ] particle size of a titanium oxide particle and a silica particle deviates from the above-mentioned range and for which the following evils are produced became clear.

[0071] When the first [ an average of ] path of a titanium oxide particle is smaller than 5nm, since it falls remarkably, and toner scattering is produced or the amount of electrifications of a polymerization toner particle is easy to be embedded on a toner particle front face, it is easy to be generated at an early stage, and endurance will fall or toner degradation will promote the fogging increase to the non-image section.

[0072] In being larger than 200nm, the fall of a toner fluidity is caused and it becomes easy to produce the cause of reducing the image quality called the nonuniformity on an image, ghost in the halftone section, etc. Moreover, it sets, when it becomes easy to give the blemish on the front face of a photo conductor and uses the cleaning member like a cleaning blade etc., and it is easy to produce the problem referred to as deformed or damaging this member. Furthermore, handling also becomes difficult because the environmental range of the amount of toner electrifications spreads. In order to lessen the above-mentioned evil more, as for the first [ an average of ] path of a titanium oxide particle, it is good that it is 10–60nm.

[0073] It becomes easy to produce the image defect by coherent [ of a silica particle ] becoming strong, being easy to exist as floc of a silica particle, and floc damaging image support or toner support, when the first [ an average of ] path of a silica particle is smaller than 4nm on the other hand and is not desirable. Moreover, the externally adding of the strong coherent silica particle is hard to be carried out to homogeneity, and fogging etc. produces it.

[0074] In being larger than 120nm, the good fluidity of a toner particle is not acquired but it produces problems, such as increase of fogging, and toner scattering, that the electrification grant to a toner particle tends to become an ununiformity.

[0075] When such many problems are taken into consideration, and making electrification distribution of a toner particle into homogeneity more, as for the first [ an average of ] path of a silica particle, it is desirable that it is

10–65nm.

[0076] With the high fluidity grant ability, a titanium oxide particle has great effect on the electrification property of a polymerization toner particle, and has the function to make humidity dependence reduce sharply the electrification range between the environments of being greatly related. Furthermore, since the particle size distribution of a silica particle had comparatively broadcloth particle size distribution, it became clear that it is suitable as a means which raises further the high imprint nature which a spacer particle-role is acquired between polymerization toner particles, and is obtained by originating in the particle shape of the polymerization toner particle concerning this invention.

[0077] The measuring method of the first [ an average of ] path of the titanium oxide particle in this invention observes a titanium oxide particle with a transmission electron microscope, measures the major axis of 100 particles, and asks for number mean particle diameter. The particle diameter on a toner particle is observed with a scanning electron microscope, measures the major axis of 100 particles, and asks for number mean particle diameter.

[0078] Anything of an anatase mold, a rutile mold and other crystal system, and a crystalline form of the titanium oxide used by this invention is usable as the crystalline form, and it is not restrained at all. Moreover, it is not restrained especially in the raw material and the manufacture approach of a titanium oxide particle.

[0079] As for the titanium oxide particle of this invention, it is desirable to attain stabilization of an electrification property and to carry out hydrophobing processing of the front face for the purpose of improvement in environmental capability.

[0080] As a hydrophobing agent, a silane coupling agent, a titanate coupling agent, an aluminum coupling agent, and the coupling agent like a zircoaluminate coupling agent are mentioned.

[0081] concrete — as a silane coupling agent — general formula  $RmSiYn$  [— R shows an alkoxy group among a formula, m shows the integer of 1–3, Y shows an alkyl group, a vinyl group, a phenyl group, an methacrylic radical, the amino group, an epoxy group, sulfhydryl groups, or these derivatives, and n shows the integer of 1–3.] It comes out and what is expressed is desirable. For example, vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, gamma-methacryloxypropyltrimethoxysilane, methyl trimetoxysilane, methyl triethoxysilane, isobutyl trimethoxysilane, dimethyldimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, trimethylmethoxysilane, hydroxypropyl trimethoxysilane, phenyltrimethoxysilane, n-hexadecyl trimethoxysilane, n-octadecyltrimethoxysilane, etc. can be mentioned.

[0082] the throughput — the titanium oxide particle 100 mass section — receiving — desirable — 1 – 60 mass section — it is 3 – 50 mass section more preferably.

[0083] this invention — setting — especially a suitable thing — general formula  $CnH2n+1-Si-(OCmH2m+1)3$  [— n shows the integer of 4–12 among a formula, and m shows the integer of 1–3.] It comes out and is the alkyl alkoxy silane coupling agent shown. In this alkoxy silane coupling agent, if n is smaller than 4, although processing becomes easy, whenever [ hydrophobing ] is low and is not desirable. Although hydrophobicity will become enough if n is larger than 12, coalescence of titanium oxide particles increases and fluid grant ability tends to fall. If m is larger than 3, the reactivity of this alkyl alkoxy silane coupling agent will fall, and it will stop being able to perform hydrophobing easily good. n is 4–8 and, as for this alkyl alkoxy silane coupling agent, it is more preferably good that m is 1–2.

[0084] the throughput of an alkyl alkoxy silane coupling agent — the titanium oxide particle 100 mass section — receiving — desirable — 1 – 60 mass section — 3 – 50 mass section is more preferably good.

[0085] Hydrophobing processing may be performed by one kind of hydrophobing agent independent, and two or more kinds of hydrophobing agents may be used. For example, hydrophobing processing may be performed by one kind of coupling agent independent, and simultaneous at two kinds of coupling agents, after performing hydrophobing processing by the coupling agent, hydrophobing processing may be further performed by another coupling agent.

[0086] In this invention, although there are the following approaches in performing hydrophobing processing of a titanium oxide particle using a hydrophobing agent, especially this invention is not restrained by these approaches.

[0087] (a) the appearance with which the hydrophobing agent of the specified quantity, its diluent, or its mixed liquor is added, and a particle is not united while carrying out mixed churning mechanically enough as hydrophobing processing by the wet method in the dispersion liquid of the metatitanic acid particle of the specified quantity, or a titanium oxide particle — perform mixed churning further. It dries and cracks, after fully performing mixed churning.

[0088] (b) As an example of a hydrophobing approach by dry process, agitating the titanium oxide particle of the specified quantity with the equipment like a blender first, add the hydrophobing agent of the specified quantity, its diluent, or its mixed liquor with dropping or a spray, and fully carry out mixed churning. Then, the hydrophobing agent of the specified quantity, a diluent, or its mixed liquor is added further, and mixed churning is

fully carried out. Next, the obtained mixed thing is heated and it is made to dry. Then, it agitates and cracks with the equipment like a blender.

[0089] Since the approach add an alkyl alkoxy silane coupling agent in the drainage system medium which is distributing the metatitanic acid particle in the shape of a slurry especially, carry out hydrophobing of the metatitanic acid particle, and an intensity ratio (Ia/Ib) generates the hydrophobic titanium oxide particle of 5.0–12.0 by [ the ] carrying out afterbaking processing is carried out to homogeneity on the level of a primary particle and hydrophobing cannot generate the big and rough condensation thing of a hydrophobic titanium oxide particle easily, either, it is desirable.

[0090] The 0.1 – 5.0 mass section is suitable for a hydrophobic titanium oxide particle to the toner particle 100 mass section. When there are few contents than the 0.1 mass section, there is little addition effectiveness and the fluidity of a toner particle is low. Since the fluidity of a toner particle is too high when a content exceeds the 5.0 mass sections, conversely uniform electrification is checked.

[0091] As for whenever [ hydrophobing / of the titanium oxide particle by which hydrophobing processing was carried out ], in this invention, it is desirable that it is 40 – 90% of range.

[0092] When whenever [ hydrophobing ] is smaller than 40%, the amount of frictional electrifications of a toner particle tends to fall, the amount of electrifications falls especially under a high-humidity/temperature environment, and it is easy to produce toner scattering, fogging, and image degradation. Moreover, when whenever [ hydrophobing / of a hydrophobic titanium oxide particle ] is larger than 90%, the own suitable electrification control of a hydrophobic titanium oxide particle becomes difficult, and it is especially easy to carry out the charge up of the toner particle under a low-humidity/temperature environment.

[0093] Whenever [ hydrophobing / of a hydrophobic titanium oxide particle ] checks whenever [ hydrophobing / of the front face by which hydrophobing was carried out ] using a methanol titration trial.

[0094] 0.2g of sample offering titanium oxide particles is added in 50ml of water of an Erlenmeyer flask. A methanol is titrated from a buret. Under the present circumstances, the solution in a flask is always agitated with a magnet stirrer. Sedimentation termination of a titanium oxide particle is checked when the whole quantity suspends in a liquid, and whenever [ hydrophobing ] is expressed as a percentage of the methanol at the time of reaching at the sedimentation termination time, and the methanol in the liquefied mixing thing of water.

[0095] The BET specific surface area of the titanium oxide particle concerning this invention has the desirable range of 100–350m<sup>2</sup>/g.

[0096] When the BET specific surface area of a hydrophobic titanium oxide particle is smaller than 100m<sup>2</sup>/g, it is shown that the particle size of a hydrophobic titanium oxide particle is large, and the floc or the big and rough particle of titanium oxide exists, and it is easy to produce the fluid fall of a toner, and the problem referred to as damaging a photo conductor front face, or transformed or damaging the cleaning means like a cleaning blade. Moreover, it is not desirable, in order that it is easy to be isolated from a toner particle, and the hydrophobic titanium oxide particle which separated may remain in a developing machine so much, or may adhere to the various members within the body of image formation equipment and may do a bad influence, if the particle size of a hydrophobic titanium oxide particle is large.

[0097] When the BET specific surface area of a hydrophobic titanium oxide particle is larger than 350m<sup>2</sup>/g, the amount of water adsorption to a hydrophobic titanium oxide particle increases, and a bad influence may be done to the electrification property of a toner. The amount of frictional electrifications of a toner falls under a high-humidity/temperature environment, and it especially becomes easy to generate toner scattering, fogging, and image degradation.

[0098] Measurement of a BET specific surface area is performed by [ as being the following ].

[0099] A BET specific surface area uses for example, the Yuasa Ionics make and the amount measuring device of full automatic gas adsorption (auto soap 1), and asks for them by the BET multipoint method, using nitrogen as adsorption gas. As pretreatment of a sample, degassing of 10 hours is performed at 50 degrees C.

[0100] It is the photograph of the toner which carried out photomacrography of the measuring method of the first [ an average of ] particle diameter of a silica particle with the scanning electron microscope in this invention, and contrasting the photograph of the toner mapped by the element which non-subtlety powder contains with elemental-analysis means, such as XMA further attached to the scanning electron microscope, 100 or more primary particles of the non-subtlety powder which adheres or separates and exists in the toner front face can be measured, and it can ask for a number pitch diameter.

[0101] Although the so-called both of the wet silica particle manufactured from the dry type silica particle called the so-called dry process or the fumed silica generated by vapor phase oxidation of for example, a silicon halogenation thing, water glass, etc. are usable, few dry type silica particles of manufacture remnants, such as Na<sub>2</sub>O and SO<sub>3</sub>–, with few [ and ] silanol groups in the interior of a front face and a silica particle of the silica particle used by this invention are more desirable. Moreover, in a dry type silica particle, by using other metal

halogenated compounds, such as an aluminum chloride and a titanium chloride, with a silicon halogenated compound in a production process, it is also possible to obtain the compound pulverized coal of a silica particle and other metal oxidation things, and they are also included.

[0102] As for the addition of a silica particle, it is desirable that it is the 0.02 – 3.0 mass section to the toner particle 100 mass section. Fluidity for a toner particle with an addition sufficient in under the 0.02 mass section is not acquired, but in 3.0 mass \*\*\*\*, while fixable worsens, the silica particle of isolation will increase.

[0103] As for a silica particle, it is desirable from the property under a high-humidity/temperature environment that hydrophobing processing is carried out. If the silica particle added by the toner particle absorbs moisture, the amount of electrifications of a toner mother particle will fall remarkably, and toner scattering will become easy to take place.

[0104] As a processing agent of hydrophobing processing, it is independent, or the processing agent like a silicone varnish, various denaturation silicone varnishes, silicone oil, various denaturation silicone oil, a silane compound, a silane KABBU ring agent, other organic silicon compounds, and an organic titanium compound may be used together and processed.

[0105] It is good, when what was processed by silicone oil will maintain the amount of electrifications of a toner particle highly also under a high-humidity environment and will prevent toner scattering, coincidence or after processing if what was processed by silicone oil is desirable and carries out hydrophobing processing of the silica more preferably also in it.

[0106] After performing a silanizing reaction, for example as a first stage reaction and vanishing a silanol group by the chemical bond as processing conditions for a silica particle, a hydrophobic thin film can be formed in a front face by silicone oil as a second stage reaction.

[0107] That whose viscosity in 25 degrees C is 10–200,000mm<sup>2</sup>/s has [ the above-mentioned silicone oil ] a further 3,000–80,000mm<sup>2</sup>/s desirable thing. Less than [ 10mm<sup>2</sup>/s ], there is no stability in a non-subtlety particle, and there is an inclination for image quality to deteriorate, with heat and mechanical stress. When exceeding 200,000mm<sup>2</sup>/s, there is an inclination for uniform processing to become difficult.

[0108] Especially as silicone oil used, dimethyl silicone oil, methylphenyl silicone oil, alpha-methyl-styrene denaturation silicone oil, KURORU phenyl silicone oil, fluorine denaturation silicone oil, etc. are desirable, for example.

[0109] As the approach of processing of silicone oil, the silica and silicone oil which were processed, for example with the silane compound may be directly mixed using mixers, such as a Henschel mixer, and the approach of spraying silicone oil may be used for a silica. Or after making a suitable solvent dissolve or distribute silicone oil, the approach of adding a silica particle, mixing and removing a solvent may be used. The approach using a sprayer in a point with comparatively little generation of the floc of a non-subtlety particle is more desirable.

[0110] the throughput of silicone oil — the silica 100 mass section — receiving — 1 – 23 mass section — 3 – 20 mass section is preferably good.

[0111] If there are too few amounts of silicone oil, good hydrophobicity will not be acquired, but if many [ too ], faults, such as fogging generating, will arise.

[0112] The thing of 20–350m<sup>2</sup>/g within the limits has a desirable specific surface area by the nitrogen adsorption measured with the BET adsorption method, and the silica used by this invention has the still better more preferably thing of 25–200m<sup>2</sup>/g.

[0113] Specific surface area made nitrogen gas stick to a sample front face using specific-surface-area measuring device auto SOBU 1 (Yuasa Ionics make) mentioned above according to a BET adsorption method, and computed specific surface area using the BET multipoint method.

[0114] Although the above-mentioned titanium oxide particle and silica particle as an external additive are suitable as a means which raises the electrification property of the polymerization toner particle concerning this invention It is dividing into 2 of a pre-rotation process and a post-rotation process processes the externally adding process which makes an external additive adhere to a polymerization toner particle in this invention, and performing it to the origin of the particle shape applied to this invention like the above-mentioned, since isolation balking of an external additive may arise. It found out presenting a stable electrification property, having suppressed external additive balking from a polymerization toner particle front face to the minimum, and average circularity maintaining the high imprint effectiveness by the high thing.

[0115] The effectiveness which controls isolation balking of the external additive from a polymerization toner particle front face was acquired by carrying out externally adding of the titanium oxide particle as 1st externally adding process especially in this invention, and adding and carrying out externally adding of the silica particle as 2nd externally adding process after that. As a reason isolation balking from a polymerization toner particle front face is controlled by dividing an externally adding process into 2 times rather than the means which carries out externally adding of a titanium oxide particle and the silica particle to coincidence at 1 time of an externally

adding process Although the electrification polarity of a titanium oxide particle is lower than the electrification polarity of a silica particle therefore, the electrostatic adhesion force in a particle front face is low, and it is imagined as the thing resulting from mechanical adhesion force increasing by giving a long duration load further from the externally adding time amount of a silica particle.

[0116] Although the above-mentioned externally adding process is performed in churning mixing equipment It is desirable to perform externally adding using a Henschel mixer in this invention. The rotational speed at the time of the 1st externally adding process as a rotational speed of the impeller (impeller) in this Henschel mixer (S1), When rotational speed at the time of the 2nd externally adding process was set to (S2), it became clear that it is more suitable that it is S1>S2 when attaining stabilization of the frictional electrification property which is the request of this invention. In order to carry out firm electrostatic adhesion by the toner particle front face, an especially polar low titanium oxide particle By making the condition near mechanical adhesion form in a toner particle front face by carrying out externally adding of the titanium oxide particle at the 1st externally adding process, and making an impeller (wing) rotate at a rate still earlier than the 2nd externally adding process In a toner particle front face, firmer attachment characteristics are obtained and it becomes possible to lessen the electrification gap between environments which a titanium oxide particle has, and to draw a stable electrification property.

[0117] The rate of isolation of a titanium oxide particle and a silica particle is explained.

[0118] With the rate of isolation of a titanium oxide particle and a silica particle It is measured by the particle analyzer (PT1000: YOKOGAWA ELECTRIC CORP. make). The rate of number isolation of a titanium oxide particle (Yt) From 1.00% to 50.00% It is one indispensable component of this invention preferably from 3.00% that it is 5.00% to 35.00% most preferably 40.00%. It is the 2nd indispensable component of this invention that the rate of number isolation of a silica particle (Ys) is 0.05% to 1.50% most preferably 2.90% in 0.02% 4.00% from 0.01%.

[0119] A particle analyzer is Japan. It measures by the principle of a 65-68-page publication of Hardcopy97 collected works. This equipment can be introduced to the hot non-thermal equilibrium mold plasma with a high electron temperature which exceeds every [ a piece ], electron density  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ , and excitation temperature 3,300K and 20,000K for particles, such as a toner, and, specifically, the element of a luminescence thing, a particle number, and the particle size of a particle can be known from the emission spectrum of the particle accompanying this excitation.

[0120] In this, "the rate of isolation" is defined as that for which it asked by the formula shown in the following from the synchronia of luminescence of the carbon atom which is the configuration element of binding resin, and luminescence of Ti atom and Si atom.

[0121] Rate (%) of isolation = $100 \times$  of a titanium oxide particle (count of luminescence of only the count of luminescence / carbon atom of only Ti atom, and the count of luminescence +Ti atom of only Ti atom which emitted light to coincidence)

Rate (%) of isolation = $100 \times$  of a silica particle (count of luminescence of only the count of luminescence / carbon atom of only Si atom, and the count of luminescence +Si atom of Si atom which emitted light to coincidence)

[0122] Here, coincidence luminescence of a carbon atom, Ti atom, and Si atom considers luminescence of Ti atom which emitted light within 2.6 msec from luminescence of a carbon atom, and Si atom as coincidence luminescence, and luminescence of Ti atom after it and Si atom considers it as luminescence of only Ti atom and Si atom. It is also possible to put it in another way as saying that a carbon atom, Ti atom, and Si atom carry out coincidence luminescence, in order to carry out externally adding adhesion of a titanium oxide particle and the silica particle to a toner particle front face in this invention meaning that the titanium oxide particle and the silica particle have adhered to the toner particle front face, and meaning that the titanium oxide particle and the silica particle are carrying out isolation balking of the luminescence of only Ti atom and Si atom from a toner particle front face.

[0123] As a concrete measuring method, the gaseous helium of oxygen content is used 0.1%. It measures in the environment of 60% of humidity at 23 degrees C, and is a carbon atom (the measurement wavelength of 247.860nm) at a channel 4. K factor is Si atom (the measurement wavelength of 288.160nm) at a body recommended value and a channel 2. K factor is Ti atom (the measurement wavelength of 232.232nm) at the body recommended-value channel 3. K factor measures a body recommended value, it samples so that the number of luminescence of a carbon atom may become 1000\*\*200 pieces with one scan, it repeats a scan until the number of luminescence of a carbon atom becomes 10000 or more in all, and it integrates the number of luminescence. Based on this data, the above-mentioned formula is used and the rate of isolation of a titanium oxide particle and a silica particle is computed. Measurement of the luminescence reinforcement of the titanium oxide particle concerning this invention and a silica particle will not be cared about at all, if the channel recommended by PT1000 is chosen.

[0124] In using the color toner particle (a yellow toner particle, a Magenta toner particle, a cyanogen toner, and

black toner particle) concerning this invention as a base material in measuring the rate of isolation of a titanium oxide particle and a silica particle, it measures the cube-root electrical-potential-difference value of the channel (four channels are used in this invention) of the arbitration which measures a carbon atom by setup made low.

[0125] Although the signal proportional to the atomic number (mass) of an element is detected as the reason by the particle analyzer (PT1000: YOKOGAWA ELECTRIC CORP. make) concerning this invention, the cube root of the electrical potential difference detected in order to indicate by the equivalent grain size (what assumed the particle of the real ball made only by the element when luminescence of a certain element was obtained) is taken. Although this is specified as a cube-root electrical potential difference, since the cube root of an atomic number is proportional to particle size, a cube-root electrical potential difference will be proportional to particle diameter.

[0126] Therefore, when the color toner particle concerning this invention compares the part of the same cube-root electrical potential difference as the monocomponent toner particle which used the magnetic substance, As for the luminescence reinforcement of the carbon atom in a base material toner particle, the direction of a color toner particle becomes large under the effect of a binding resinous principle, a coloring agent component, etc. When the same cube-root electrical-potential-difference value as a monocomponent toner particle cannot show the particle size distribution to a part with small particle diameter but the rate of isolation to the regular particle size distribution of a mother agent toner particle is measured, it is for having to set up a cube-root electrical-potential-difference value low, and having to measure it.

[0127] Since it is such, when measuring a color toner particle in this invention, the cube-root electrical potential difference of a carbon atom is Low. It is made a setup at Voltage (1.8V), and the rate of isolation of a titanium oxide particle and a silica particle is measured.

[0128] In addition, if it resulted in calculation of the rate of isolation concerning this invention, 1-3 channels were performed by 1.5V setup, and four channels performed the noise level by 1.3V setup.

[0129] the chain-like cluster of the developer [ if there are few rates of isolation of a titanium oxide particle than 1.00% when this invention persons inquire wholeheartedly the fluidity of a polymerization toner particle will fall extremely, and ] on developer support — rough \*\* — easy — in a halftone image etc., it becomes easy to generate the nonuniformity of a husky part or a hoop direction.

[0130] If there are few rates of isolation of a silica particle similarly than 0.01%, increase of fogging and a husky part will arise under the second half of several multi-sheet image output test, especially high-humidity/temperature. Generally, under hot environments, the embedding of an external additive tends to happen by stress, such as specification-part material, and after several multi-sheet printing, the fluidity of a toner particle becomes what is inferior compared with the first stage, and is considered that the above-mentioned problem will arise.

[0131] On the other hand, the titanium oxide particle from which the rate of isolation of a titanium oxide particle could not produce 50.00% super\*\*\*\*\*\*, and such a problem easily, and was isolated produces the spacer effectiveness moderate between toner particles, and high imprint effectiveness is acquired. However, the effectiveness of making the electrification range between the environments of being greatly related reducing to humidity dependence according to the rate of isolation being high is not acquired. The titanium oxide particle which is hard to be held on a toner particle front face does not fly from on developer support to a photo conductor at the time of development. The Botha omission is produced at least to the development counter lower part, and the member contamination to other process processes (electrification, an imprint, fixing) is caused, or it becomes easy to produce the problem called white Poti generating in the image section because the titanium oxide particle which carried out isolation scattering adheres to a non-established image.

[0132] Moreover, also in a silica particle, it is hard to produce a problem which was called a husky part, nonuniformity of a hoop direction, etc. with the rate of isolation being 0.01% or more like the above-mentioned. Even if the embedding of the silica particle which has adhered to the toner particle by stress arises, this thinks that it is for the fluid fall of a toner particle to decrease, when the silica particle of isolation adheres to a toner particle front face, while being hard coming to generate the embedding by durability since the fluidity of a toner particle becomes good if it exists after the silica particle has separated to some extent (the rate of isolation of a silica particle is 0.01% or more).

[0133] It produces [ if there are more rates of isolation of a silica particle than 4.00% / the silica particle of isolation will pollute electrification specification-part material, and ] increase of fogging on the other hand, and is not desirable. Moreover, in such the condition, the electrification homogeneity of a toner particle is also spoiled and imprint effectiveness also falls. Furthermore, possibility that the silica particle which separated will adhere on a sleeve becomes high, the conveyance nature of the developer to a sleeve top falls remarkably by this, and since the amount of developers by which a coat is carried out decreases, image concentration produces the problem referred to as falling rapidly. For this reason, it is important for the rate of isolation of a silica particle

that it is 0.01 – 4.00%.

[0134] Moreover, in this invention, the relation between the rate of isolation of the above-mentioned titanium oxide (Yt) and the rate of isolation of a silica (Ys) is important also for being  $Yt > Ys$ . Although the trouble shown above as this reason is a main place The frictional electrification of the titanium oxide particles which separated produced when the rate of isolation of a titanium oxide particle is high has big effect to the amount of frictional electrifications of the whole toner particle comparatively few. A difficulty pile On the other hand, if it is in the condition that the rate of isolation of a silica particle is high, in the form where it deviates from the above-mentioned relation It is because evil will be produced in the electrophotography process which the charge up by the frictional electrification of the silica particles which separated arose, and the amount of frictional electrifications of the whole toner particle rose, and was called development and imprint.

[0135] this invention persons suggested the important thing, when it raised electrophotographic properties that it is a rate of isolation in the titanium oxide particle and silica particle which are shown above, but under the electrophotography process, especially the relation of this rate of isolation found out demonstrating the further effectiveness, when the surface roughness on toner \*\*\*\*\* in a development counter (Rz) was 5–15 micrometers.

[0136] Toner \*\*\*\*\* is that the cylinder section around it rotates centering on a magnet pole in the fixed direction (it rotates in the forward direction or the direction of a counter with the electrophotography process method.). While the toner particle by which electrification grant was carried out regulates to the optimal thickness by specification-part material etc., it is conveyed in this direction, the potential difference, bias, etc. are impressed to the photo conductor front face which opposes, a toner particle flies to a latent-image part, and a visible image is obtained.

[0137] The surface irregularity on toner \*\*\*\*\* decreases that surface roughness (Rz) is less than 5 micrometers, and it will be in the condition more near a mirror plane. If the rate of isolation of an external additive exceeds the upper limit of this invention to reverse with a possibility of the point of contact of a toner particle and an external additive particle, and toner support decreasing, and the conveyance force of a developer declining rapidly, and causing an image concentration fall when it is such a surface state, and a toner particle with the rate of isolation of an external additive lower than the lower limit of this invention is conveyed, at the time of a development process process, the Botha omission of an external additive will arise and contamination of the interior material of an opportunity will be produced.

[0138] On the other hand, 15-micrometer super\*\*\*\*\* and the surface irregularity on toner support will become [ surface roughness (Rz) ] large, if a toner particle with the rate of isolation of an external additive lower than the lower limit of this invention is conveyed under this surface state, the amount of conveyances of a developer will rise, the share of a developer will increase near the toner thickness specification-part material on toner support, and developer degradation will be promoted by a mechanical shock etc. being added. Conversely, when the rate of isolation of an external additive exceeds the upper limit of this invention, an external additive will be accumulated in the surface concave heights on toner support, and the problem called image concentration fall by the developer conveyance force declining rapidly will be produced.

[0139] The surface ten-point average of roughness height Rz measured measurement length as 2.5mm based on the JIS surface roughness B0601.

[0140] Moreover, it is one of the gestalten also with desirable also adding a near resin particle further spherically [ it is more desirable and / inorganic / with a primary particle size of 50nm or more / or organic ] which exceed the primary particle size of 30nm further for the purpose of cleaning nature or imprint disposition superiors. For example, a spherical poly methyl silsesquioxane particle, a spherical resin particle, etc. are used preferably.

[0141] fluid grant agents, such as abrasive materials, such as the additive of further the others in within the limits which does not have a substantial bad influence on the toner used for this invention, for example, Teflon (trademark) powder, zinc stearate powder, lubricant powder like polyvinylidene fluoride powder or cerium oxide powder, carbonization silicon powder, and strontium titanate powder, or aluminum oxide dust, a caking inhibitor, the organic particle of reversed polarity, and a non-subtlety particle — as a development disposition top agent — \*\*\*\* for small quantity — things are also made. It is also possible these additives and to carry out hydrophobing processing and to use a front face.

[0142] As an approach of carrying out externally adding of the above-mentioned impalpable powder to a toner, it carries out by mixing and agitating a toner particle and impalpable powder. Especially the thing for which a Henschel mixer is used from a viewpoint of a mechano fusion, I type mill, high BURITAIZA, a turbo mill, a Henschel mixer, etc. specifically being mentioned, and preventing generating of coarse grain is desirable.

[0143] Moreover, in order to adjust the rate of isolation of a particle, it is necessary to adjust the temperature and externally adding reinforcement at the time of externally adding. When a Henschel mixer is used as an example, as for whenever [ tub internal temperature / at the time of externally adding ], it is desirable that it is

50 degrees C or less. While the embedding of an external additive happens rapidly that it is the temperature beyond this with heat, coarse grain is generated, and it is not desirable. Moreover, it is desirable that it is 20 – 80 m/sec from the semantics of adjusting the rate of isolation of an external additive, as a peripheral speed of the wing of a Henschel mixer.

[0144] As binding resin used for a toner, use of the following binding resin is possible.

[0145] For example, polystyrene, Polly p-KURORU styrene, the styrene like polyvinyl toluene, and the single polymer of the substitution product; A styrene-p-KURORU styrene copolymer, A styrene-vinyltoluene copolymer, a styrene-vinyl naphthalene copolymer, A styrene-acrylic ester copolymer, a styrene-methacrylic ester copolymer, A styrene-alpha-Krol methyl-methacrylate copolymer, a styrene acrylonitrile copolymer, A styrene-vinyl methyl ether copolymer, a styrene-vinyl ethyl ether copolymer, A styrene-vinyl methyl ketone copolymer, a styrene-butadiene copolymer, A styrene-isoprene copolymer, styrene system copolymer; like a styrene-acrylonitrile-indene copolymer — polyvinyl chloride; — phenol resin; — natural denaturation phenol resin; — natural resin denaturation maleic resin; — acrylic resin; — methacrylic resin; — Pori acetic-acid vinyl; — silicone resin; — polyester resin; — polyurethane; — polyamide resin; — furan resin; — epoxy resin; — xylene resin; — polyvinyl-butyral; — terpene resin; — cumarone-indene-resin; — petroleum system resin can be used. As desirable binding resin, a styrene system copolymer or polyester resin is mentioned. Moreover, the styrene resin over which the bridge was constructed is also desirable binding resin.

[0146] As a polymerization nature monomer of a styrene system copolymer, although a styrene monomer and a styrene comonomer are used As a comonomer to a styrene monomer For example, an acrylic acid, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, butyl acrylate, Acrylic-acid dodecyl, acrylic-acid octyl, 2-ethylhexyl acrylate, Acrylic-acid phenyl, a methacrylic acid, a methyl methacrylate, ethyl methacrylate, The monocarboxylic acid which has a double bond like methacrylic-acid butyl, methacrylic-acid octyl, acrylonitrile, a methacrylonitrile, and acrylamide, or its substitution product; for example The dicarboxylic acid which has a double bond like a maleic acid, maleic-acid butyl, maleic-acid methyl, and maleic-acid dimethyl, and its substitution product; for example The vinyl ester like a vinyl chloride, vinyl acetate, and benzoic-acid vinyl, for example, ethylene, a propylene, and the ethylene system olefins like a butylene; for example the vinyl monomer like vinyl ether; like vinyl ethyl ether, vinyl ketones;, for example, the vinyl methyl ether, like a vinyl methyl ketone and a vinyl hexyl ketone, and the vinyl isobutyl ether is independent — or it is combined and used.

[0147] As for the number average molecular weight of the THF extractives of the binding resin of a toner, in this invention, 3,000–1 million (preferably 6,000–200,000) are good.

[0148] In this invention, it adjusts as follows with the THF extractives of a toner.

[0149] Beforehand, after making toluene distill off by the rotary evaporator, it carries out soluble [ of the extract obtained in the toner by a toluene solvent performing an extract for 20 hours using a Soxhlet extractor ] to a tetrahydrofuran (THF). A column configuration connects the Showa Denko make A-801, and 802, 803 and 804,805,806,807 for the sample which filtered the THF extractives which made such and were obtained with the solvent-resistance membrane filter whose diameter of pore is 0.3 micrometers using Waters 150C, using the calibration curve of standard polystyrene resin, molecular weight distribution are measured and the number average molecular weight of THF extractives can be measured.

[0150] The mixed resin of the resin over which the bridge may be constructed over and constructed further, and the resin over which a bridge is not constructed is sufficient as a styrene system polymer or a styrene system copolymer.

[0151] The compound which mainly has the double bond in which two or more polymerizations are possible as a cross linking agent of binding resin may be used. For example, carboxylate which has two double bonds like aromatic series divinyl compound; ethylene glycol diacrylate like a divinylbenzene and divinyl naphthalene, ethylene glycol dimethacrylate, and 1,3-butanediol dimethacrylate; the compound which has divinyl compound; and three or more vinyl groups like a divinyl aniline, the divinyl ether, a divinyl sulfide, and a divinyl sulfone is mentioned. These are used as independent or mixture.

[0152] As an addition of a cross linking agent, 0.001 – 10 mass section is desirable to the polymerization nature monomer 100 mass section.

[0153] Moreover, a toner may contain an electric charge control agent.

[0154] There is the following matter to control a toner to negative triboelectric charging. For example, an organometallic compound and a chelate compound are effective and the metallic compounds of monoazo metallic compounds, acetylacetone metallic compounds, an aromatic series hide ROKISHI carboxylic acid, and an aromatic series die carboxylic-acid system are used further preferably. Furthermore, an aromatic series hide ROKISHI carboxylic acid, aromatic series monochrome, polycarboxylic acid, and those metal salts, Those anhydrides and those ester Those phenol derivative; like a bisphenol urea derivative; — metal-containing salicylic-acid system compound; — metal-containing naphthoic-acid compound; — boron compound; —

quaternary-ammonium-salt; — calyx Arlen; — silicon compound; — styrene acrylic-acid copolymer; — styrene methacrylic-acid copolymer; — styrene-acrylic-sulfonic-acid copolymer; — And a non metal carboxylic-acid system compound is mentioned.

[0155] There is the following matter to control a toner to forward electric charge nature.

[0156] The denaturation object by Nigrosine, a fatty-acid metal salt, etc., a guanidine compound, an imidazole compound, Tributyl benzyl ammonium-1-hydroxy-4-naphth sulfonate, Quaternary ammonium salt, such as tetrabutylammonium tetrafluoroborate, onium salt, such as phosphonium salt which is these analogs, and these lake pigments, triphenylmethane dye, and \*\* et al. [ and ] — \*\* — a lake pigment (as a lake-ized agent) A \*\*\*\* tungstic acid, a \*\*\*\* molybdic acid, a \*\*\*\* tungsten molybdic acid, A tannic acid, a lauric acid, a gallic acid, a ferricyanide, ferrocyanide, etc., The metal salt of a higher fatty acid; Dibutyltin oxide, dioctyl tin oxide, JIORUGANO tin oxide [, such as dicyclohexyl tin oxide, ]; — JIORUGANO tin borate [, such as dibutyltin borate, dioctyl tin borate, and dicyclohexyl tin borate, ]; — these — independent — or two or more kinds can be combined and it can use. Also in these, the Nigrosine system and the electric charge control agent like quaternary ammonium salt are used especially preferably.

[0157] these electric charge control agents — the resinous principle 100 mass section of a toner — receiving — 0.01 — 20 mass section — it is preferably good 0.1 — 10 mass section and to carry out 0.2—4 mass section use more preferably.

[0158] As for the coloring agent of the toner used for this invention, what was prepared black using carbon black, the magnetic substance, and the yellow / Magenta / cyanogen coloring agent that shows below is used as a black coloring agent.

[0159] As a yellow coloring agent, the compound represented by a condensation azo compound, an isoindolinone compound, the Anthraquinone compound, an azo metal complex, a methine compound, and the allyl compound amide compound is used. Specifically, the C.I. BIGUMENTOI yellow 12, 13, 14, 15, 17, 62, 74, 83, 93, 94, 95, 109, 110, 111, 128, 129, 147, and 168 or 180 is used suitably. Furthermore, the color of C.I. solvent yellow 93,162 grade may be used together.

[0160] As a Magenta coloring agent, a condensation azo compound, a diketo pyrrolo pyrrole compound, Anthraquinone, the Quinacridone compound, a base color lake compound, a naphthol compound, a bends imidazolone compound, a thioindigo compound, and a perylene compound are used. Specifically, the C.I. BIGUMEN treads 2, 3, 5, 6, 7, 23, 48:2, 48:3, 48:4, 57:1, 81:1, 144, 146, 166, 169, 177, 184, 185, 202, 206, 220, and 221 or 254 is used suitably.

[0161] As a cyanogen coloring agent, a copper-phthalocyanine compound and its derivative, the Anthraquinone compound, a base color lake compound, etc. can be used. Specifically, the C.I. BIGUMENTO blues 1, 7, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 60, 62, and 66 can use suitably especially.

[0162] these coloring agents are independent — or it can mix and can use in the state of the solid solution further. The coloring agent of this invention is chosen from the point of a hue angle, saturation, lightness, weatherability, OHP transparency, and the dispersibility to the inside of a toner. To the resin 100 mass section, the addition of this coloring agent carries out 1—20 mass section addition, and is used.

[0163] It is suitable for a toner particle one to 40 mass % and that a solid-state wax is made desirable 2—30 mass % content. If offset depressor effect is small in a wax being under 1 mass % and 40 mass % is exceeded, it comes to be unevenly distributed also in a toner front face, and the amount of development sleeve top developers tends to become uneven by becoming easy to produce sleeve contamination etc., and image concentration change tends to become large. In the molecular weight distribution measured by gel permeation chromatography (GPC) as a desirable wax When weight-average-molecular-weight (Mw) / number average molecular weight (Mn) is 1.45 or less and a solubility parameter uses the wax of 8.4—10.5 It excels in a fluidity, a uniform fixing image without gloss nonuniformity is obtained, and the contamination or the fall of shelf life to the heating component of an anchorage device cannot produce a toner further easily. And in case full color OHP which was excellent in fixable and the light transmission nature of a fixing image, was made to carry out melting of the toner and was excellent in transparency is created In addition to the ability to create full color OHP and discover good low-temperature fixable one, the reinforcement of a pressure-welding member can be attained, without some or all of a wax covering a heating component moderately, and a toner offsetting.

[0164] In the molecular weight distribution by GPC which used the double column, it is the point of prevention of contamination over the contact electrification means for being contacted and charged in the good imprint nature and the good photo conductor of the homogeneous point of a fixing image, and a toner that it is 1.30 or less preferably 1.45 or less, and the wax contained in the toner used by this invention has more desirable weight-average-molecular-weight (Mw) / number average molecular weight (Mn).

[0165] When the value of Mw/Mn of a wax exceeds 1.45, and the fluidity of a toner falls, it is easy to produce the gloss nonuniformity of a fixing image, and further easy to produce the fall of the imprint nature of a toner,

and the contamination to a contact electrification means.

[0166] In this invention, the molecular weight distribution of a wax is measured the following condition by GPC which used the double column.

(GPC Measuring condition)

Equipment :GPC-150C (Waters make)

Column: 2 ream (TOSOH CORP. make) GMH-HT30cm

Temperature :135-degree-C solvent : o-dichlorobenzene (0.1% ionol addition)

The rate of flow :1.0 ml/min sample : The sample of 0.15% of concentration is measured the condition beyond 0.4ml impregnation, and the molecular weight calibration curve created by the mono dispersion polyurethane standard sample in molecular weight calculation of a sample is used. Furthermore, weight average molecular weight and number average molecular weight are computed by carrying out polyethylene conversion by the conversion formula drawn from a Mark-Houwink viscosity formula.

[0167] As for the melting point of the wax used for this invention, it is desirable that it is 40–150 degrees C, and its 50–120 degrees C are especially more preferably desirable. case the melting point of a wax is lower than 40 degrees C — the blocking resistance of a toner — a bad influence — doing — many — the sleeve in the time of the copy of several sheets — polluting — being easy — when image formation speed is changed, the coat of a toner becomes uneven and it is easy to produce image concentration nonuniformity. Since a limitation is in the amount which the equipment by excessive energy being needed for homogeneity mixing with binding resin in the process of the toner by the grinding method, and raising viscosity also in the process of the toner by the polymerization method for equalization to binding resin enlarges or dissolves when the melting point of a wax exceeds 150 degrees C, it is not desirable that containing so much becomes difficult etc.

[0168] The melting point of a wax is ASTM. It considers as the temperature of the subject maximum peak (main peak) value in the endoergic curve measured according to D 3418-8.

[0169] ASTM measurement according to D 3418-8 — for example, the PerkinElmer, Inc. make — it carries out using DSC-7. The temperature compensation of an equipment detecting element uses the heat of fusion of an indium about amendment of a heating value using the melting point of indium zinc. A sample sets an empty pan to contrast using aluminum bread-making, and measures in the range with a temperature of 20–200 degrees C by the programming rate of 10 degrees C / min.

[0170] The melt viscosity in 100 degrees C of the wax used for this invention has especially the desirable wax compound with which that it is 1 – 50 mPa·s has 3 – 30 mPa·s desirable still more preferably.

[0171] When the melt viscosity of a wax is lower than 1 mPa·s, in case a toner is developed using a magnetic carrier, it is easy to produce a damage according to the ZURI force between a toner and a magnetic carrier, and it is easy to produce flasking and toner crushing of an external additive, and there is an inclination it to become difficult to always carry out the coat of the developer of the amount of stability, to various image formation speed. When the melt viscosity of a wax exceeds 50 mPa·s, in case a toner is manufactured using a polymerization method, the viscosity of a dispersoid is too high, it is not easy to obtain the toner of the minute particle size which has a uniform particle size, and it tends to serve as a large toner of particle size distribution.

[0172] measurement of the melt viscosity of a wax — the product made from HAAKE — the approach of measuring using a cone plate mold rotor (PK-1) in VT-500 is mentioned.

[0173] Furthermore, the molecular weight distribution measured by GPC have two or more peaks or one or more peaks, and one or more shoulders, and, as for the wax used for this invention, it is desirable in molecular weight distribution that weight average molecular weight (Mw) is [ 200–2000, and number average molecular weight (Mn) ] 150–2000. Above-mentioned molecular weight distribution could be attained by any of a single wax or two or more waxes, could check crystallinity as a result, and found out that transparency improved further. Although constraint is not received especially as an approach of blending two or more sorts of waxes, it is also possible to carry out a melting blend using a media type disperser (a ball mill, a sand mill, attritor, an apex mill, KOBORUMIRU, handicap mill) more than the melting point of the wax blended, for example or to dissolve the wax to blend into a polymerization nature monomer, and to blend in a media type disperser. At this time, a pigment, an electric charge control agent, and a polymerization initiator may be used as an additive.

[0174] As for 200–2000, and number average molecular weight (Mn), it is [ the weight average molecular weight (Mw) of a wax ] desirable that it is 150–200. It is more desirable, Mw is desirable to 200–1500, and a pan, and, as for 300–1000, and Mn, it is good 200–1500, and that it is 250–1000 still more preferably. When Mw of a wax is [ less than 200 and Mn ] less than 150, the blocking resistance of a toner may fall. When Mw of a wax is [ Mn of 2000 super-\*\* ] 2000 \*\*, the crystallinity of the wax itself may be discovered and transparency may fall.

[0175] As a wax which can be used for this invention, a paraffin series wax, polyolefine system waxes, these denaturation objects (for example, an oxide and a graft processing object), a higher fatty acid and its metal salt, an amide wax, an ester system wax, etc. are mentioned, for example.

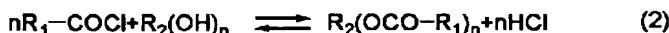
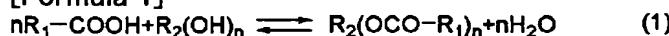
[0176] Especially ester wax is desirable at the point that a more nearly high-definition full color OHP image is obtained also in it.

[0177] As the manufacture approach of the ester wax preferably used for this invention, the ester group installation reaction represented by the composition from the synthesis method by oxidation reaction, a carboxylic acid, and its derivative and the Michael addition reaction is used, for example.

[0178] Especially the desirable manufacture approach of the wax used for this invention has especially a desirable reaction from the method of using the dehydration condensation reaction from a carboxylic-acid compound and an alcoholic compound shown by the following formula (1) from the versatility of a raw material, and the ease of a reaction or the halogenated compound shown by the following formula (2), and an alcoholic compound.

[0179]

[Formula 1]



R1 and R2 show the organic radical like an alkyl group, an alkenyl radical, an ARARU radical, and an aromatic series radical among [type, and n shows the integer of 1~4. It is preferably good 2~45, and that it is 4~30 more preferably, and, as for an organic radical, it is desirable carbon numbers 1~50 and that there is the shape of a straight chain further.]

[0180] In order to make the above-mentioned ester static reaction shift to a product, it reacts using a Dean-Stark water separator in the aromatic series organic solvent in which azeotropy with water is possible, using the alcohol of an overlarge. The approach of adding a base as an acceptance object of the acid which carries out a byproduction in an aromatic series organic solvent using an acid halogenated compound, and compounding polyester can also be used.

[0181] Next, the approach for manufacturing the toner used for this invention is explained. The toner used for this invention can be manufactured using a grinding toner process and a polymerization toner process.

[0182] The approach of the manufacturing method of a polymerization toner atomizing melting mixture in air using a disk or other hydraulic nozzles given in JP,56-13945,B etc., and obtaining a spherical toner, The approach of generating a direct toner using the suspension-polymerization method stated to JP,36-10231,B, JP,59-53856,A, and JP,59-61842,A, The emulsion-polymerization method represented by the soap free polymerization method which carries out direct polymerization to a monomer under the distributed polymerization method the meltable and obtained polymer generates a direct toner using an insoluble drainage system organic solvent, or water-soluble polarity polymerization initiator existence, and generates a toner, After making a primary polarity emulsion-polymerization particle beforehand, it is possible to manufacture a toner using the hetero condensation method which the polar particle which has an opposite charge is added [ condensation method ] and makes it meet.

[0183] The polymerization toner particle obtained by the approach of carrying out direct polymerization of the monomer constituent which contains a polymerization nature monomer, a coloring agent, and a wax at least, and generating a toner particle also in this is desirable.

[0184] In a distributed polymerization method, although the toner obtained shows very sharp particle size distribution, from a viewpoint concerning [ selection of the ingredient to be used being narrow or use of an organic solvent ] processing of a waste solvent, and the inflammability of a solvent, its manufacturing installation is complicated and tends to make it complicated. Therefore, the approach of carrying out direct polymerization of the monomer constituent which contains a polymerization nature monomer, a coloring agent, and a wax at least in a drainage system medium, and generating a toner particle is more desirable. However, although the emulsion-polymerization method represented by the soap free polymerization is effective since the particle size distribution of a toner gather comparatively, when the emulsifier and initiator end which were used exist in a toner particle front face, it is easy to worsen environmental capability.

[0185] Therefore, in this invention, especially the suspension-polymerization method under pressurization is under the ordinary pressure from which a particle toner with sharp particle size distribution is obtained comparatively easily or is desirable. After making a monomer stick to the once obtained polymerization particle further, the so-called seed polymerization method which carries out a polymerization using a polymerization initiator can also be used suitable for this invention.

[0186] It is the tomographic-layer measuring method of the toner using the transmission electron microscope (TEM) as a desirable gestalt of the toner used for this invention, and a wax is endocyst-ized in an outer shell resin layer. It is desirable to make a wax endocyst-ize in an outer shell resin layer from the need of making a

toner containing a lot of waxes from a fixable viewpoint the shelf life of a toner, and in respect of a fluidity. Distribution of a wax is not made to homogeneity, particle size distribution become large as a result, and the toner when not making it endocyst-ize also tends to generate the toner welding to wearing.

[0187] As a concrete method of making a wax endocyst-ize, the wax can be small set up for the polarity of the ingredient in the inside of a drainage system medium from main monomers, and the toner which has the so-called core shell structure which covered the wax with making still a small amount of polar big resin or polar big monomer add by outer shell resin can be obtained. Particle-size-distribution control of a toner and control of particle size can obtain the toner of predetermined this invention by controlling churning conditions, such as an approach of changing the class and addition of the dispersant which carries out the mineral salt of difficulty water solubility, and a protective colloid operation, and mechanical contrivance conditions, for example, peripheral speed, a count of pass, an impeller configuration, etc. of a rotor, a container configuration or the solid content concentration in the inside of a water solution, etc.

[0188] after use 43 osmium <8> oxide together according to 43 ruthenium oxide and a need and dye the hardened material which might make it harden for two days in an ambient atmosphere with a temperature [ after distribute a toner enough in the epoxy resin of room temperature setting nature ] of 40 degrees C as a concrete approach of measure the tomographic layer of a toner in this invention , the sample of a thin film integrated circuit be start using the microtome equipped with the diamond gear tooth , and the fault gestalt of a toner be measure using a transmission electron microscope ( TEM ) . In this invention, in order to attach the contrast between ingredients using the difference in the degree of crystallinity of the some of the wax to be used and the resin which constitutes an outer shell, it is desirable to use a 43 ruthenium-oxide staining technique.

[0189] When using the direct polymerization approach for the toner manufacture approach of this invention, it is possible to manufacture a toner concretely by the manufacture approach like a less or equal. The additive of a wax, a coloring agent, an electric charge control agent, a polymerization initiator, and others is added into a monomer, and the usual agitator or a homomixer, and the agitator like a homogenizer are made to distribute the monomer constituent homogeneity was made to dissolve or distribute by the homogenizer, an ultrasonic disperser, etc. in the aqueous phase containing a distributed stabilizer. An agitating speed and time amount are adjusted and corned so that the drop of a monomer constituent may have the size of a desired toner particle preferably. What is necessary is just to perform after that churning which is extent with which a particle condition is maintained and precipitate of a particle is prevented according to an operation of a distributed stabilizer. Generally, polymerization temperature is set as the temperature of 50–90 degrees C, and performs 40 degrees C or more of polymerizations. Moreover, a temperature up may be carried out in the second half of a polymerization reaction, and in order to remove an unreacted polymerization nature monomer, an unreacted by-product, etc. which become a stinking cause of a thing at the time of toner fixing etc. further, a drainage system medium may be distilled off in part after second half of reaction, or reaction termination. Washing and filtration recover the generated toner particle after reaction termination, and it dries. In a suspension-polymerization method, it is desirable to usually use water 300 – the 3000 mass sections as a dispersion medium to the monomer constituent 100 mass section.

[0190] As a polymerization nature monomer at the time of obtaining a direct toner using a polymerization method The styrene monomer like styrene, o(m-, p-)–methyl styrene, and m(p–)–ethyl styrene; (meta) A methyl acrylate, An ethyl acrylate, acrylic-acid (meta) propyl, butyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic-acid octyl, acrylic-acid (meta) dodecyl, acrylic-acid (meta) stearyl, (Meta) Acrylic-acid behenyl, 2–ethylhexyl acrylate (meta), (Meta) The acrylic ester system monomer like acrylic-acid dimethylaminoethyl and an acrylic-acid (meta) diethylaminoethyl (meta); A butadiene, (Meta) The diene system monomer like an isoprene, a cyclohexene, acrylonitrile (meta), and an acrylic-acid amide is used preferably.

[0191] as the polar resin used for the polymerization method of a toner — nitryl monomer; like copolymer; acrylonitrile of the polymer of a nitrogen-containing monomer or nitrogen-containing monomer like dimethylaminoethyl methacrylate and diethylaminoethyl methacrylate, and styrene–unsaturated-carboxylic-acid ester — copolymer; polyester; epoxy resin; of the polymer of an unsaturated-carboxylic-acid; partial saturation dibasic-acid; partial saturation dibasic-acid anhydride; nitro monomer, or the it and the styrene monomer like a halogen-containing monomer; acrylic acid and a methacrylic acid like a vinyl chloride is mentioned. As a more desirable thing, styrene, the copolymer of an acrylic acid (meta), a maleate copolymer and saturated polyester resin, and an epoxy resin are mentioned.

[0192] As a polymerization initiator, for example 2 and 2'-azobis – (2,4-dimethylvaleronitrile), – azobisisobutyronitril, and 2 and 2 '1, 1'-azobis (cyclo HIKISAN-1–carbonitrile), 2 and 2'-azobis-4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile, The azo system or diazo series polymerization initiator like azobisisobutyronitril; Benzoyl peroxide, Methyl–ethyl–ketone peroxide, diisopropyl peroxy carbonate, Cumene hydroperoxide, tert butylhydroperoxide, G t-butyl peroxide, JIKUSHIRU peroxide, 2, 4-dichlorobenzoyl peroxide, A lauroyl peroxide,

2, and 2-bis(4 and 4-t-butylperoxy cyclohexyl) propane, peroxide system initiator; like tris-(t-butylperoxy) triazine — macromolecule initiator; which has a peroxide in a side chain — persulfate; like potassium persulfate and ammonium persulfate — a hydrogen peroxide etc. is used. These are independent, or can use together and use two or more sorts.

[0193] The addition of a polymerization initiator of 0.5 – 20 mass section is desirable to the polymerization nature monomer 100 mass section.

[0194] In order to control molecular weight, a well-known cross linking agent and a well-known chain transfer agent may be added, and it is 0.001 – 15 mass section to the polymerization nature monomer 100 mass section as a desirable addition.

[0195] It is desirable to use the stabilizing agent of a suitable inorganic compound or an organic compound for the dispersion medium used by the polymerization method using an emulsion polymerization, a distributed polymerization, a suspension polymerization, a seed polymerization, and a hetero condensation method in case a polymerization method toner is manufactured. As a stabilizing agent of an inorganic compound, tricalcium phosphate, magnesium phosphate, aluminium phosphate, phosphoric-acid zinc, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, a calcium hydroxide, a magnesium hydroxide, an aluminum hydroxide, a meta-calcium silicate, a calcium sulfate, a barium sulfate, a bentonite, a silica, and an alumina are mentioned, for example. As a stabilizing agent of an organic compound, the sodium salt of polyvinyl alcohol, gelatin, methyl cellulose, methyl hydroxypropylcellulose, ethyl cellulose, and a carboxymethyl cellulose, polyacrylic acid and its salt, starch, polyacrylamide, polyethylene oxide, the Pori (hydro oxy-stearin acid-g-methyl-methacrylate-eu-methacrylic acid) copolymer, and the Nonion system or an ion system surfactant is mentioned.

[0196] When using an emulsion-polymerization method and a hetero condensation method, an anion system surface active agent, a cation system surface active agent, an amphionic surface active agent, and the Nonion system surface active agent are used. As for these stabilizers, it is desirable to use 0.2 – 30 mass section to the polymerization nature monomer 100 mass section.

[0197] In order to obtain a fine particle, this inorganic compound may be made to generate in a dispersion medium, although a commercial thing may be used as it is when using an inorganic compound in these stabilizing agents.

[0198] For detailed distribution of these stabilizing agents, the surfactant of the 0.001 – 0.1 mass section may be used to the polymerization nature monomer 100 mass section. This surfactant is for promoting the stabilization effect of the above-mentioned distributed stabilizing agent. As the example, a dodecylbenzene sodium sulfate, the sodium tetradecyl sulfate, a pentadecyl sodium sulfate, an octyl sodium sulfate, sodium oleate, lauryl acid sodium, a stearin acid potassium, oleic acid calcium, etc. are mentioned.

[0199] It is better to perform hydrophobing processing which needs to pay attention to the polymerization inhibition nature and the aqueous-phase translatability which a coloring agent has as a coloring agent used for a polymerization method toner in this invention, and does not have surface treatment, for example, polymerization inhibition, preferably in said coloring agent. Since especially a color system and carbon black have many which have polymerization inhibition nature, they require cautions in the case of use. As a desirable approach of carrying out surface treatment of the color system, the approach of carrying out the polymerization of the polymerization nature monomer beforehand is listed to the bottom of existence of these colors, and the obtained coloring polymer is added in a monomer system. Moreover, carbon black may be processed with the surface functional group and reactant of carbon black like polyorganosiloxane besides the same processing as the above-mentioned color.

[0200] Although it is desirable that it is 40–150 degrees C as for the melting point of the wax used for this invention as mentioned above, and 50–120 degrees C is especially more preferably desirable, the melting point of the wax of a toner is still higher than the glass transition temperature of binding resin, and, as for the temperature gradient, it is preferably good more preferably that it is [ 100 degrees C or less / 75 degrees C or less ] 50 degrees C or less still more preferably.

[0201] When this temperature gradient exceeds 100 degrees C, there is an inclination for low-temperature fixable one to fall. When this temperature gradient is still too nearer, it is good that it is 2 degrees C or more preferably from an compatible temperature field with elevated-temperature-proof offset nature becoming narrow about the shelf life of a toner. As for the glass transition temperature of this to binding resin, it is preferably good that it is [ 40–90-degree C ] 50–85 degrees C more preferably.

[0202] When the glass transition temperature of binding resin is less than 40 degrees C, the shelf life of a toner falls, and a fluidity gets worse, and there is an inclination for a good image not to be obtained. When the glass transition temperature of binding resin exceeds 90 degrees C, in addition to low-temperature fixable one being inferior, the permeability of full color transparency will get worse. The halftone section is somber and it is especially easy to become a projection image without saturation.

[0203] The glass transition temperature ( $T_g$ ) of binding resin is ASTM. Measurement according to D 3418-8 performs. for example, the PerkinElmer, Inc. make — it carries out using DSC-7. The temperature compensation of an equipment detecting element uses the heat of fusion of an indium about amendment of a heating value using the melting point of an indium and zinc. A sample sets an empty pan to contrast using aluminum bread-making, and measures in the range with a temperature of 20-200 degrees C by the programming rate of 10 degrees C / min.

[0204] When using the toner for electrostatic-charge image development concerning this invention as a two component developer, it is characterized by carrying out mixed preparation with the magnetic particle for development called the carrier particle explained below, and using.

[0205] In this case, as a carrier particle used, the magnetic-substance distributed resin carrier which makes magnetic powder distribute can be used, for example into metals, such as the iron which is not oxidized [ scaling or ], nickel, copper, zinc, cobalt, manganese, chromium, and rare earth, those alloys or an oxidation thing, a ferrite, and binding resin. Moreover, there is no constraint special as the manufacture approach.

[0206] Furthermore, although each conventionally well-known approach, such as the approach of not mattering at all even if resin etc. covers the front face of the above-mentioned carrier particle for the purpose, such as electrification adjustment, again, but dissolving, or making suspend cladding materials, such as resin, in a solvent as the approach, applying, and making it adhere to a carrier particle, and the approach of only mixing by fine particles, can apply, it is more desirable for a cladding material to dissolve into a solvent for stability of an enveloping layer.

[0207] As the quality of a coating to the front face of the above-mentioned carrier particle, although it changes with toner ingredients, the copolymer of amino acrylate resin, acrylic resin, or those resin and styrene resin etc. is suitable, for example. Although silicone resin, polyester resin, a fluororesin, polytetrafluoroethylene, a monochloro trifluoro ethylene polymer, polyvinylidene fluoride, etc. locate and are suitable for a negative side in an electrification sequence as resin which carries out negative electrification, it is not necessarily restrained by this. Although what is necessary is just to determine the amount of covering of these compounds suitably so that the electrification grant property of a carrier particle may be satisfied, generally it is 0.1 to 30 mass % (preferably 0.3 to 20 mass %) to a carrier particle in a total amount.

[0208] As the quality of the material of the carrier particle used for this invention, have the core which distributed metallic compounds in binding resin, and it is made to set in using the magnetic-substance distributed resin carrier which carried out the coat of this core front face by resin canceling the trouble of resulting in this invention, and embodying, and is more suitable.

[0209] The magnetite or the ferrite expressed with the formula of  $MO-Fe 2O_3$  which shows magnetism, or  $MO-Fe 2O_4$  as a metallic-compounds particle used for this carrier particle is mentioned. M shows trivalent and a divalent or univalent metal ion among a formula. As M, Mg, aluminum, Si, calcium, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Ba, Pb, and Li are mentioned. M can be used by independent or plurality. For example, the iron system oxidation thing like magnetite, a Zn-Fe system ferrite, a Mn-Zn-Fe system ferrite, a nickel-Zn-Fe system ferrite, a Mn-Mg-Fe system ferrite, a calcium-Mn-Fe system ferrite, a calcium-Mg-Fe system ferrite, a Li-Fe system ferrite, and a Cu-Zn-Fe system ferrite is mentioned.

[0210] Moreover, the metallic compounds in which the above-mentioned magnetism is shown, and a compound nonmagnetic [ following ] may be mixed. For example, as a nonmagnetic compound, aluminum  $2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$  and  $TiO_2$ ,  $V2O_5$ ,  $CrO$  and  $MnO_2$ , alpha- $Fe 2O_3$ ,  $CoO$ ,  $NiO$ ,  $CuO$ ,  $ZnO$  and  $SrO$ ,  $Y2O_3$ , and  $ZrO_2$  are mentioned. In this case, although one kind of metallic compounds can also be used, it is good to mix and use at least two or more sorts of metallic compounds preferably especially. In that case, it is desirable in order that using the particle to which specific gravity and a configuration are similar may raise adhesion with binding resin, and the reinforcement of a carrier core particle. For example, the combination of magnetite, hematite and magnetite, gamma- $Fe 2O_3$  and magnetite,  $SiO_2$  and magnetite, aluminum  $2O_3$  and magnetite,  $TiO_2$  and magnetite, a calcium-Mn-Fe system ferrite and magnetite, and a calcium-Mg-Fe system ferrite can use preferably. The combination of magnetite and hematite can use preferably especially.

[0211] Although the number mean particle diameter of the metallic compounds in which magnetism is shown changes also with the number mean particle diameter of a carrier core when using the above-mentioned metallic compounds, a 0.02-2-micrometer thing is desirable. When using two or more sorts of metallic compounds, the number mean particle diameter of the metallic compounds in which magnetism is shown has a 0.02-2-micrometer desirable thing. The number mean particle diameter of the metallic compounds of another side has a 0.05-5-micrometer desirable thing. In this case, as for particle-size ratio  $rb/ra$  of the number mean particle diameter (mean particle diameter  $ra$ ) of a magnetic particle, and the number mean particle diameter (mean particle diameter  $rb$ ) of the metallic compounds of another side, it is desirable that it is 1.0-5.0, and 1.2-5.0 are more preferably good. It becomes easy to come to a front face out of the metallic-compounds particle which

shows the low ferromagnetism of specific resistance that this ratio is less than 1.0, and is hard to raise the specific resistance of a carrier core, and the effectiveness of preventing carrier adhesion becomes is hard to be acquired. Moreover, if this ratio exceeds 5.0, the reinforcement of a carrier will tend to fall and it will become easy to cause carrier destruction.

[0212] The number mean particle diameter of the above-mentioned metal oxidation thing computed number mean particle diameter by having extracted the particle with a particle size of 0.01 micrometers or more 300 or more pieces at random, having measured as a metal oxidation thing particle size with horizontal Ferre with the image-processing analysis equipment Luzex3 made from NIREKO, and having carried out average processing using the photograph expanded by 5000 to 20000 times with the transmission electron microscope S-800 by Hitachi, Ltd.

[0213] The thing of the range of  $1 \times 10^3$  or more ohm-cm has a desirable magnetic particle, when mixing and using two or more sorts of especially metallic compounds, the range of  $1 \times 10^3$  or more ohm-cm has the desirable specific resistance of the metallic-compounds particle which shows magnetism, and, as for the non-magnetic metal compound particle of another side, it is desirable [ the specific resistance of the metallic compounds currently distributed by binding resin ] to use what has specific resistance higher than a magnetic metallic-compounds particle. Preferably,  $1 \times 10^8$  or more ohm-cm of things of  $1 \times 10^{10}$  or more ohm-cm of the specific resistance of the nonmagnetic compound used for this invention is more preferably good.

[0214] Even if it decreases the quantity of a content as the specific resistance of a magnetic metallic-compounds particle is under  $1 \times 10^3$  ohm and cm, desired high specific resistance is hard to be obtained, charge impregnation is caused, and image quality is lowered or it is easy to cause carrier adhesion. Moreover, in using two or more sorts of metallic compounds, the specific resistance of a magnetic carrier core becomes it low that the specific resistance of metallic compounds with a big particle size is less than  $1 \times 10^8$  ohm-cm, and the effectiveness of this invention becomes is hard to be acquired. The specific resistance measuring method of magnetic metallic compounds applies to the specific resistance measuring method of a carrier particle.

[0215] In the carrier core of the carrier particle used for this invention, the content of metallic compounds has desirable 80 – 99 mass %. Electrification nature tends to become it unstable that the amount of metallic compounds is under 80 mass %, a carrier is charged especially under a low-humidity/temperature environment, and since the residual charge becomes easy to remain, a fines toner, an external additive, etc. become easy to adhere to a carrier particle front face. Furthermore, moderate specific gravity becomes is hard to be obtained. Moreover, if 99 mass % is exceeded, carrier reinforcement will fall and it will become easy to produce problems, such as a crack of the carrier by durability.

[0216] The content of the metallic compounds which have the magnetism occupied to the whole metallic compounds to contain as a desirable gestalt concerning this invention in the carrier core which distributed two or more sorts of metallic compounds is 50 to 95 mass %. While high resistance-ization of a core becomes it good that it is under 50 mass %, the magnetic force as a carrier may become small and carrier adhesion may be caused. Moreover, although it is based also on the specific resistance of metallic compounds which has magnetism if 95 mass % is exceeded, high resistance-ization of a more desirable core may be unable to be attained.

[0217] It is desirable that it is thermosetting resin and is resin with which the bridge is constructed over a part or all in three dimension as binding resin of a carrier particle used for this invention. since the metallic-compounds particle to distribute can be firmly bound by this — the reinforcement of a carrier core -- it can raise — many — the desorption of metallic compounds does not happen in the copy of several sheets. Moreover, it becomes easy to be able to carry out the coat of the coat resin to fitness more, consequently to control the amount of adsorption moisture within the limits of this invention.

[0218] Especially as an approach of obtaining a magnetic-substance distributed carrier core, although limitation is not receive, the method of obtaining a magnetic-substance distributed resin carrier without fines with sharp particle size distribution in this invention out of a solution a monomer and whose solvent are uniform by performing lipophilic-ized processing to the metal oxidation thing to distribute in the manufacture approach of the polymerization method which generates a particle, especially a carrier core particle is use suitably. In order to attain high definition-ization, it is desirable to also miniaturize carrier particle size according to a toner particle in the case of the diameter toner particle of a granule, and even if carrier particle size diameter[ of a granule ]-izes to the appearance whose mass mean particle diameter is 1–10 micrometers, by the manufacture approach mentioned above, a carrier with few fines can be manufactured regardless of mean particle diameter to it.

[0219] The polymerization nature monomer of a radical can be used as a monomer used for the binding resin of a carrier core particle. For example, styrene; o-methyl styrene, m-methyl styrene, p-methoxy styrene, The styrene derivative like p-ethyl styrene and p-tertiarybutyl styrene; An acrylic acid, A methyl acrylate, an ethyl

acrylate, acrylic-acid n-butyl, acrylic-acid n-propyl, Isobutyl acrylate, acrylic-acid octyl, acrylic-acid dodecyl, 2-ethylhexyl acrylate, acrylic-acid stearyl, acrylic-acid 2-KURORU ethyl, Acrylic ester like acrylic-acid phenyl; A methacrylic acid, a methyl methacrylate, Ethyl methacrylate, methacrylic-acid n-propyl, n-butyl methacrylate, Methacrylic-acid isobutyl, n-octyl methacrylate, methacrylic-acid dodecyl, 2-ethylhexyl methacrylate, stearyl methacrylate, methacrylic-acid phenyl, Methacrylic-acid dimethyl aminomethyl, diethylaminoethyl methacrylate, The methacrylic ester like methacrylic-acid benzyl; 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate; Acrylonitrile, a methacrylonitrile, Acrylamide; The methyl vinyl ether, ethyl vinyl ether, propyl vinyl ether, n-butyl ether, the isobutyl ether, beta-KURORU ethyl vinyl ether, Phenyl vinyl ether, p-methylphenyl ether, p-KURORU phenyl ether, Vinyl ether like p-bromine phenyl ether, p-nitrophenyl vinyl ether, and p-methoxyphenyl vinyl ether; the en compound like a butadiene can be mentioned.

[0220] These monomers can choose independent or a suitable polymer presentation from which it can be used, mixing and a desirable property is acquired.

[0221] The binding resin of a carrier core particle has [ like ] the desirable thing which were mentioned above and for which the bridge is constructed in three dimension. It is desirable to use the cross linking agent which has two or more double association per monad of polymerization nature as a cross linking agent. As a cross linking agent, a divinylbenzene, the aromatic series divinyl compound; ethylene glycol acrylate like divinyl naphthalene, Ethylene glycol dimethacrylate, triethylene glycol dimethacrylate, Tetraethylene glycol dimethacrylate, 1, 3-butyl glycol dimethacrylate, Trimethylolpropane triacrylate, trimethylolpropanetrimethacrylate, 1,4-butanediol acrylate, neopentyl glycol acrylate, 1,6-hexanediol acrylate, PENTAERISURIORUTORI acrylate, Pentaerythritol tetraacrylate, pentaerythritol dimethacrylate, Pentaerythritol tetra-methacrylate, glycerol AKUROKISHI dimethacrylate, N, and N-divinyl aniline, the divinyl ether, a divinyl sulfide, and divinyl sulfone are mentioned. Two or more kinds may be used mixing suitably. It can also mix beforehand to a polymerization nature mixing thing, and a cross linking agent can also be suitably added in the middle of a polymerization if needed.

[0222] The bisphenols, the phenols of epichlorohydrin; phenol resin, and the aldehydes it is incomparable as a start raw material of an epoxy resin as a monomer of the binding resin of other carrier core particles; the urea, aldehydes and a melamine, and aldehydes of a urea-resin are mentioned.

[0223] The most desirable binding resin is phenol system resin. As the start raw material, the aldehyde compound like the phenolic compound; formalin like phenol, m-cresol, 3,5-xylenol, p-alkylphenol, REZORUSHIRU, and p-ter-butylphenol, a paraformaldehyde, and a furfural is mentioned. Especially the combination of a phenol and formalin is desirable.

[0224] When using these phenol resin or melamine resin, a basic catalyst can be used as a curing catalyst. Specifically, aqueous ammonia, a hexamethylenetetramine, diethyl triamine, and the amines like polyethyleneimine can be mentioned.

[0225] In addition, the volume-resistivity value of a carrier particle is measured with the equipment shown in drawing 4 . The cel A shown in drawing 4 was filled up with the carrier particle, the appearance and the electrodes 43 and 44 which touch this carrier particle were arranged, the electrical potential difference was impressed to this inter-electrode one, and it obtained by measuring the current which flows then. As a Measuring condition, it is 10kg and applied-voltage 100V in 23 degrees C and 65% of environment at 2 and thickness of 1mm with a touch area [ of a restoration carrier particle and an electrode ] of 2cm, and an up electrode. Moreover, also when measuring the volume-resistivity value of the magnetic particle used for an electrification member, the same means performs.

[0226] As the development approach which uses the two component developer prepared using the above-mentioned carrier particle, negatives can be developed using a development means as shown, for example in drawing 1 . It is desirable that a magnetic brush develops negatives with an electric photograph photo conductor, for example, the condition of being in contact with the photoconductor drum 1, impressing alternating voltage to developer support and specifically forming an alternating electric field in a development field. As for the distance (distance between S-D) of the developer support (development sleeve) 11 and a photoconductor drum 1, it is good in improvement in carrier antisticking and dot repeatability that it is 100–1000 micrometers. If narrower than 100 micrometers, supply of a developer will tend to become inadequate, and if image concentration becomes low and exceeds 1000 micrometers, the force in which it is inferior to dot repeatability, or the line of magnetic force from a magnetic pole S1 restrains a magnetic coat carrier by the consistency of a breadth MAG brush becoming low will become weaker, and it will become easy to produce carrier adhesion.

[0227] As for the electrical potential difference between the peaks of an alternating electric field, 300–3000V are desirable, and 500–10000Hz, preferably, it is 1000–7000Hz, and a frequency can be suitably chosen according to a process, respectively, and can be used. In this case, the wave which changed the triangular wave, the square wave, the sine wave, or the Duty ratio as a wave of the AC bias for forming an alternating electric field is

mentioned. In order to correspond to change of the formation rate of a toner particle image by the way, it is desirable to develop negatives by impressing the development bias voltage (intermittent alternation superposition electrical potential difference) which has discontinuous alternating current bias voltage to developer support. If applied voltage is lower than 300V, sufficient image concentration is hard to be obtained, and the fogging toner particles of the non-image section may be unable to be collected good. Moreover, when exceeding 5000V, through a magnetic brush, a latent image may be disturbed and an image quality fall may be caused.

[0228] Since a fogging picking electrical potential difference ( $V_{back}$ ) can be made low and primary electrification of a photo conductor can be lowered by using the binary system developer which has the toner particle charged good, the reinforcement of the photo conductor life can be carried out. Although  $V_{back}$  is based also on a development system, less than [ 150V ] is more preferably good below 200V.

[0229] As contrast potential, 100–400V are preferably used so that image concentration may come out enough.

[0230] In case the toner particle in contact with electrostatic latent-image support will be returned to a development sleeve although it is related also to process speed if a frequency is lower than 500Hz, sufficient vibration is not given but it becomes easy to produce fogging. If it exceeds 10000Hz, a toner particle cannot be followed in footsteps to electric field, but it will be easy to cause an image quality fall.

[0231] In order to perform development which an important thing takes out sufficient image concentration with the development approach of this invention, and is excellent in dot repeatability, and does not have magnetic carrier adhesion, it is setting preferably contact width of face (development contact section) with the photoconductor drum 1 of the magnetic brush on the development sleeve 11 to 3–8mm. If it is difficult to satisfy sufficient image concentration and dot repeatability good if the development contact section is narrower than 3mm and it is larger than 8mm, actuation of a machine will be stopped and it will become difficult for packing of a developer to break out and to fully suppress magnetic carrier adhesion. As the adjustment approach of the development contact section, the distance of the regulation blade 15 and the development sleeve 11 is adjusted, or there is a method of adjusting contact width of face suitably by adjusting the distance (distance between S-D) of the development sleeve 11 and a photoconductor drum 1.

[0232] The image formation equipment of this invention meets in the migration direction on the front face of a photo conductor. An electrification means, It is arranged in order of electrostatic latent-image means forming, the development means, and the imprint means. Between electrostatic latent-image means forming and a development means between an electrification means and electrostatic latent-image means forming between an imprint means and an electrification means Became independent for collecting and storing the transfer residual toner particle which remained on the photo conductor. You may have cleaning means, such as a cleaning blade, and it does not have the above-mentioned cleaning means, but after a development means imprints a toner image on imprint material, you may carry out to serve also also as the cleaning which collects the toner particles which remained to image support.

[0233] In the case of reversal development, this development coincidence cleaning approach is made in an operation of the electric field which collect toner particles from the umbra potential of the photo conductor by development bias to developer support, and the electric field which make a toner particle adhere to the bright section potential of a photo conductor from developer support.

[0234] The bias of a direct current or an alternating current may be impressed not only at the time of development but at the time before and after development, and you may control to the potential which can collect the toner particles of the remainder on a photo conductor. At this time, direct-current bias is located between bright section potential and umbra potential.

[0235] Moreover, since cleaning of a transfer residual toner particle is also performed by the electric field which are committed in the development coincidence cleaning approach between a photo conductor and the developer support which counters a photo conductor front face through a developer in the case of the above-mentioned contact development approach, it has potential a developer support front face or near the front face, and there is the need of having electric field in the gap where a photo conductor front face and a developer support front face are narrow.

[0236] Moreover, it is desirable still more desirable that it is 108–1014-ohmcm, and the volume-resistivity value of the outermost superficial layer of the photo conductor of the image formation equipment of this invention is 109–1013-ohmcm.

[0237] If higher [ if the volume-resistivity value of the outermost superficial layer of a photo conductor is lower than 108ohmcm, a latent image is disturbed especially under highly humid, and the so-called image flow may arise, and ] than 1014-ohmcm, it is not desirable from electrification of a photo conductor becoming is hard to be carried out to homogeneity, and fogging etc. arising.

[0238] As a configuration of a photo conductor, it is usually the same as the photo conductor used for image formation equipment, and is good, for example, the photo conductor of a configuration of preparing a conductive

layer, an under-coating layer, a charge generating layer, a charge transportation layer, and a charge impregnation layer in order on conductive bases, such as aluminum and SUS, is mentioned.

[0239] A conductive layer, an under-coating layer, a charge generating layer, and a charge transportation layer are usually easy to be used for a photo conductor.

[0240] What is necessary is just to make the above-mentioned binding resin distribute suitably resin particles, such as an ultrafine particle of SnO<sub>2</sub> grade, and polytetrafluoroethylene, in order to make a volume-resistivity value into the above-mentioned range as the outermost superficial layer of a photo conductor, using acrylic resin, phenol resin, etc. as binding resin, when using for example, a charge impregnation layer.

[0241] Moreover, in a photo conductor, the measurement of the volume-resistivity value of a surface layer is as follows.

[0242] The volume-resistivity value of the surface layer of the photo conductor in [measuring method of volume-resistivity value of photo conductor surface layer] this invention produces the layer (3 micrometers in thickness) same on the polyethylene terephthalate (PET) film which made the front face vapor-deposit gold as a surface layer, this is impressed with a volume-resistivity measuring device (4140BpAMATER(s) made from Hewlett Packard), and impresses the electrical potential difference of 100V in the environment of the temperature of 23 degrees C, and 65% of relative humidity, and measures.

[0243] in the output of a full color image which think a halftone as important , the object for Magentas , the object for cyanogen , and three or more developers for yellow be use , and especially the image formation approach of this invention be combine with the development system especially the digital latent image having been formed , using the developer and the development approach of this invention , do not have the effect of a magnetic brush , and become possible [ develop a latent image faithfully to a dot latent image , in order for there to be nothing random \*\* ] . The rate of a high imprint can be attained by using the sharp toner particle of the particle size distribution which carried out the fines cut also in the imprint process, therefore the halftone section and the solid section can attain high definition.

[0244] furthermore, the share which starts the developer within a developer by combining with early high definition-ization and using the binary system developer of this invention — small — many — the effectiveness of this invention which does not have an image quality fall in the copy of several sheets can fully demonstrate.

[0245] In order to obtain the image which became tight more, preferably, it has a developer for the object for Magentas, the object for cyanogen, the object for yellow, and blacks, and the image which became tight by development of black being performed at the end can be presented.

[0246] The image formation approach of this invention is explained further, referring to a drawing.

[0247] In drawing 1 , by the magnetism which a magnet roller 2 has, the magnetic brush for electrification which consists of a magnetic particle 4 is formed in the front face of the conveyance sleeve 3, this magnetic brush is contacted on the front face of the electrophotography photo conductor (henceforth a "photo conductor") 1, and a photo conductor 1 is charged. Electrification bias is impressed to the conveyance sleeve 3 by the bias impression means which is not illustrated. A digital electrostatic latent image is formed in the electrified photo conductor 1 by irradiating a laser beam 5 with the aligner which is not illustrated. The electrostatic latent image formed on the photo conductor 1 is developed by toner 16a in the developer 16 supported by the development sleeve 7 to which a magnet roller 6 is connoted and development bias is impressed by the bias impression equipment which is not illustrated.

[0248] A developer 8 is divided by the septum 13 at the developer room R1 and the churning room R2, and the developer conveyance screws 12 and 14 are installed, respectively. The toner stockroom R3 in which the toner 9 for supply was held above the churning room R2 is installed, and the opening 10 of the toner is established in the lower part of a stockroom R3.

[0249] By rotating, the developer conveyance screw 14 is conveyed to an one direction along with the longitudinal direction of the development sleeve 7, agitating the developer in the developer room R1. The developer which opening which is not illustrated to the near side of drawing and a back side is prepared in the septum 13, and was conveyed by one side of the developer room R1 on the screw 14 is sent into the churning room R2 through opening of the septum 13 of the one side of it, and is received and passed to the developer conveyance screw 12. Agitating the toner supplied from the developer in the churning room R2, the developer which received from the developer room R1 and was passed, and the toner stockroom R3, and mixing [ it is contrary to a screw 14, and ], a screw 14 conveys the inside of the churning room R2 to hard flow, and the hand of cut of a screw 12 sends it into the developer room R1 through opening of another side of a septum 13.

[0250] In order to develop the electrostatic latent image formed on the photo conductor 1, the developer 16 in the developer room R1 is pumped up by the magnetism of a magnet roller 6, and is supported by the front face of the development sleeve 7. After the developer supported on the development sleeve 7 is conveyed by the regulation blade 15 with rotation of the development sleeve 7 and is regulated by the developer thin layer of

proper thickness there, it reaches the development field to which the development sleeve 7 and the photo conductor 1 countered. The magnetic pole (development music) N1 is located in the part corresponding to the development field of a magnet roller 6, the development pole N1 forms a development field in a development field, a developer carries out a chain-like cluster by this development field, and the magnetic brush of a developer is generated by the development field. And a magnetic brush contacts a photo conductor 1, the toner adhering to the front face of the toner adhering to a magnetic brush and the development sleeve 7 transfers to the field of the electrostatic latent image on a photo conductor 1 by the reversal development, it adheres, an electrostatic latent image is developed, and a toner image is formed.

[0251] The developer which passed through the development field is returned in a developer 8 with rotation of the development sleeve 7, is stripped off from the development sleeve 7 by a magnetic pole S1 and the rebounding field between S2, in the developer room R1 and the churning room R2, falls and are collected.

[0252] If the traveler's check ratio (the mixing ratio of a toner and a carrier, i.e., toner concentration in a developer) of the developer 16 in a developer 8 decreases by the above-mentioned development, the churning room R2 will be supplied in the amount which looked at the toner 9 in the amount consumed in development, and existed from the toner stockroom R3, and traveler's check of a developer 16 will be maintained at the specified quantity. The toner concentration detection sensor 11 which measures change of the permeability of a developer using the inductance of a coil is used for detection of the traveler's check ratio of the developer 16 in the container 8. This toner concentration detection sensor has the coil which is not illustrated inside.

[0253] The regulation blade 15 which is arranged under the development sleeve 7 and regulates the thickness of the developer 16 on the development sleeve 7 is the nonmagnetic blade 15 produced by aluminum or the non-magnetic material like SUS316. 150–800 micrometers of the sleeve [ edge and 7th page of a development sleeve ] distance are 250–700 micrometers preferably. If this distance is smaller than 150 micrometers, while a magnetic carrier will condense, getting it blocked in the meantime and being easy to produce nonuniformity in a developer layer, it is hard to apply a developer required to perform good development, and a development image with much nonuniformity with thin concentration is easy to be formed. In order to prevent ununiformity spreading (the so-called blade \*\*\*\*\*) by the unnecessary particle intermingled in a developer, this distance has desirable 150 micrometers or more. If larger than 800 micrometers, while the amount of developers applied to up to the development sleeve 7 will increase, it will be hard to perform regulation of predetermined developer thickness and adhesion of a magnetic carrier particle in a photo conductor 1 will increase, circulation of a developer and the development regulation with the regulation blade 15 become weaker, and TORIBO of a toner falls and fogging-comes to be easy.

[0254] A motion becomes late as this magnetic carrier particle layer separates from a sleeve front face by the equilibrium of the restraint based on magnetic force and gravity, and the conveyance force to the migration direction of the development sleeve 7, even if the rotation drive of the development sleeve 7 is carried out in the direction of an arrow head. It falls under the effect of gravity.

[0255] Therefore, by choosing suitably the arrangement location of Electrodes N and N, the fluidity of a magnetic carrier particle, and magnetic properties, a magnetic carrier particle layer is conveyed in the magnetic pole N1 direction, and forms the moving bed, so that it is close to a sleeve. By migration of this magnetic carrier particle, a developer is conveyed with rotation of the development sleeve 7 to a development field, and development is presented.

[0256] Moreover, imprint material is fixed to the toner image which the developed toner image was imprinted on the imprint material (record material) 17 conveyed by the imprint blade 18 which is the imprint means by which imprint bias impression is carried out with the bias impression means 19, and was imprinted on imprint material by the anchorage device which is not illustrated. In an imprint process, in an electrification process, the transfer residual toner which remained on the photo conductor 1, without imprint material imprinting has electrification adjusted, and are collected at the time of development.

[0257] Drawing 3 shows the schematic diagram which applied the image formation approach of this invention to full color image formation equipment. Moreover, it does not have the cleaning means with which it became independent for collecting and storing the transfer residual toner which remained on the photo conductor also in the full color image formation equipment in drawing 3, but after a development means imprints a toner image on imprint material, the development coincidence cleaning approach of collecting the toners which remained to image support is performed.

[0258] The 1st image formation unit Pa, the 2nd image formation unit Pb, the 3rd image formation unit Pc, and the 4th image formation unit Pd are put side by side on the body of full color image formation equipment, and the image of a respectively different color is formed on imprint material through the process of latent-image formation, development, and an imprint.

[0259] About the configuration of each image formation unit put side by side to image formation equipment, the

1st image formation unit Pa is mentioned as an example, and is explained.

[0260] The 1st image formation unit Pa possesses with a diameter [ as electrostatic latent-image support ] of 30mm photo conductor 20a, and this photo conductor 20a is rotated in the direction of arrow-head a. Primary electrification machine 21a as an electrification means is arranged so that the magnetic brush for electrification formed in the front face of a sleeve with a diameter of 16mm may contact the front face of photo conductor 20a. Laser beam 22a is irradiated by the aligner which is not illustrated, in order to form an electrostatic latent image in photo conductor 20a to which the front face is charged in homogeneity by primary electrification machine 21a. Developer 23a as a development means for developing the electrostatic latent image currently supported on photo conductor 20a, and forming a color toner image holds the color toner. Imprint blade 24a as an imprint means imprints the color toner image formed in the front face of photo conductor 20a to the field of the imprint material (record material) conveyed by the belt-like imprint material support 25. This imprint blade 24a may impress imprint bias in contact with the rear face of the imprint material support 25.

[0261] After the 1st image formation unit Pa is primarily charged in homogeneity in photo conductor 20a by primary electrification machine 21a, Form an electrostatic latent image in a photo conductor by aligner 22a, and an electrostatic latent image is developed using a color toner by developer 23a. It imprints on the front face of imprint material by impressing imprint bias from imprint blade 24a which contacts [ material / imprint ] the rear-face side of the imprint material support 25 of the shape of a belt which carries out support conveyance in the 1st imprint section (contact location of a photo conductor and imprint material) in this developed toner image.

[0262] If a toner is consumed by development and a traveler's check ratio falls, the fall will be detected by the toner concentration detection sensor 26 which measures change of the permeability of a developer using the inductance of a coil, and a toner will be supplied from toner bottle 27for supply a according to the consumed amount of toners. In addition, the toner concentration detection sensor 26 has the coil which is not illustrated inside.

[0263] This image formation equipment puts side by side four image formation units of the 2nd image formation unit Pb from which the color of the color toner held by the developer differs with the same configuration as the 1st image formation unit Pa, the 3rd image formation unit Pc, and the 4th image formation unit Pd. For example, to a Magenta toner and the 3rd image formation unit Pc, a black toner is used for a cyanogen toner and the 4th image formation unit Pd, respectively, and the imprint of a up to [ the imprint material of each color toner ] is performed one by one to the 1st image formation unit Pa in the imprint section of each image formation unit at a yellow toner and the 2nd image formation unit Pb. At this process, doubling registration, on the same imprint material, by one migration of imprint material, after piling up each color toner and ending, imprint material is separated from on the imprint material support 25 by the separation electrification machine 28, and it is sent by the conveyance means like a conveyance belt at an anchorage device 29, and the last full color image is obtained by only one fixing.

[0264] An anchorage device 29 has the fixing roller 30 with a diameter [ of a pair ] of 40mm, and the pressurization roller 31 with a diameter of 30mm, and the fixing roller 30 has the heating means 32 and 33 inside.

[0265] An operation of heat and a pressure is fixed to the color toner image which is not established [ which was imprinted on imprint material ] on imprint material by passing the pressure-welding section of the fixing roller 30 of this anchorage device 29, and the pressurization roller 31.

[0266] In drawing 3 , the imprint material support 25 is an endless belt-like member, and moves this belt-like member in the direction of arrow-head e with the driving roller of 34. It is a thing, in order that it may be imprint belt cleaning equipment 35 and the belt follower roller 36, it may have the belt electric discharge machine 37 and the resist roller 38 of a pair may otherwise convey the imprint material in an imprint material electrode holder to the imprint material support 25.

[0267] It is possible to replace with the imprint blade which contacts the rear-face side of imprint material support as an imprint means, and to use the contact imprint means which can direct impress imprint bias in contact with the rear-face side of the imprint material support like a roller-like imprint roller.

[0268] Furthermore, it is also possible to use the non-contact imprint means which imprints by impressing imprint bias from the corona-electrical-charging machine arranged by non-contact at the rear-face side of the imprint material support which replaces with the above-mentioned contact imprint means, and is generally used.

[0269] However, it is more desirable to use a contact imprint means at the point which can control the yield of the ozone at the time of imprint bias impression.

[0270]

[Example] Hereafter, although this invention is concretely explained using an example, this invention is not limited to these.

[0271] The particle size distribution of the toner particle manufactured below are based on the following

measuring method.

[0272] As a [particle-size-distribution measuring method of toner particle] measuring device, Coulter counter TA-II or the coal tar multi-sizer II (coal tar company make) is used. The electrolytic solution prepares a NaCl water solution about 1% using the 1st class sodium chloride. For example, ISOTON-II (made in coal tar scientific Japan) can be used. As a measuring method, as a dispersant, 0.1–5ml (preferably alkylbenzene sulfonates) of surface active agents is added, and 2–20mg of test portions is further added into 100–150ml of said electrolysis water solutions. The electrolytic solution which suspended the sample performs distributed processing for about 1 – 3 minutes with an ultrasonic distribution vessel, and it computes the volume integral cloth of a toner, and number distribution by measuring the volume and the number of a toner particle for every channel with a measuring device in the first half, using 100-micrometer aperture as an aperture. And it asks for the mass mean diameter (D4) (let the median of each channel be the central value for every channel) of the toner of mass criteria for which it asked from the volume integral cloth of a toner particle. As a channel, 13 2.00–2.52 micrometers; 2.52–3.17 micrometers; 3.17–4.00 micrometers; 4.00–5.04 micrometers; 5.04–6.35 micrometers; 6.35–8.00 micrometers; 8.00–10.08 micrometers; 10.08–12.70 micrometers; 12.70–16.00 micrometers; 16.00–20.20 micrometers; 20.20–25.40 micrometers; 25.40–32.00 micrometers; 32.00–40.30 micrometers channels are used.

[0273] Manufacture of <1> toner particle: After supplying the 0.1 M-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> water-solution 450 mass section to the <manufacture of toner particle 1> ion-exchange-water 710 mass section and warming at 60 degrees C, it agitated in 13000rpm using TK type homomixer (product made from special opportunity-ized industry). The 1.0 M-CaCl<sub>2</sub> water-solution 68 mass section was gradually added to this, and the drainage system medium of pH6 containing a calcium phosphate compound was obtained.

[0274] On the other hand, – styrene The 160 mass sections and n-butyl acrylate 34 mass sections and a copper-phthalocyanine pigment Six mass sections and G t-butyl salicylic-acid metallic compounds Two mass sections and saturated polyester Ten mass sections (acid-number 10 mgKOH/g, peak molecular weight 8500) – Monoester wax 30 mass sections (Mw:500, Mn:400, Mw/Mn:1.25)

The above-mentioned ingredient was warmed at 60 degrees C, TK type homomixer (product made from special opportunity-ized industry) was used, and it dissolved and distributed in 12000rpm at homogeneity.

Polymerization initiator 2 and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 10g was dissolved in this, and the polymerization nature monomer constituent was prepared.

[0275] The polymerization nature monomer constituent was thrown in in said drainage system medium, it agitated for 10 minutes by 10000rpm by the KUREA mixer (M Technique Co., Ltd. make) under 65 degrees C and N<sub>2</sub> ambient atmosphere, and the polymerization nature monomer constituent was corned. Then, the temperature up was carried out to 80 degrees C, and the polymerization reaction of 8 hours was performed, maintaining pH to 6, agitating a drainage system medium by the paddle impeller.

[0276] After polymerization reaction termination, it cooled, and after adding the hydrochloric acid and dissolving a calcium phosphate compound, filtration, rinsing, desiccation, and a classification were carried out and the polymerization particle (toner particle) was obtained, so that it might be set to pH2.

[0277] As opposed to the obtained polymerization particle (toner particle) 100 mass section two sorts of following external additives with a Henschel mixer (Mitsui Mining Co., Ltd. make) The 1st external additive of the following was added as 1st externally adding process, externally adding was performed for 1 minute at the rotational frequency of 1900rpm, the 2nd external additive of the following was added as 2nd externally adding process after that, externally adding was performed for 7 minutes at the rotational frequency of 1700rpm, and the externally adding process for [ total ] 8 minutes was performed.

[0278] Then, coarse grain was removed by the screen of 300 meshes (53 micrometers of openings), and the negative triboelectric charging cyanogen toner particle 1 was obtained. The mass mean particle diameter of the cyanogen toner particle 1 was 7.8 micrometers, it was average circularity 0.974, and, for the toner particle 2 micrometers or less, the rate of isolation of a titanium oxide particle (Yt) was [ the rate of isolation of a silica particle (Ys) ] 0.04% 18.5% several 7.9%.

[0279] (1) The 1st external additive (hydrophobic titanium oxide particle 0.7 mass section)

It is the object which carried out hydrophobing processing in the n-hexyl trimethoxysilane 12 mass section in the water medium to the titanium oxide particle 100 mass section, and a BET specific surface area is 100m<sup>2</sup>/g, and is 35nm in number mean particle diameter on a toner particle.

[0280] (2) The 2nd external additive (hydrophobic silica particle 0.7 mass section)

Hydrophobing processing is carried out in the hexamethyldisilazane 10 mass section in a gaseous phase to the silica particle 100 mass section, and a BET specific surface area is 40m<sup>2</sup>/g, and is 32nm in number mean particle diameter on a toner particle.

[0281]

<Manufacture of toner particle 2> and terephthalic-acid / fumaric-acid / trimellitic anhydride/ Polyester resin

which consists of a derivative of bisphenol A The 100 mass sections and a copper-phthalocyanine pigment The aluminum compound of 4 mass sections and a G t-butyl salicylic acid The Henschel mixer performed preliminary mixing enough, melting kneading was carried out with the 2 shaft extrusion type kneading machine, and coarse grinding of the 4 mass sections above-mentioned ingredient was carried out to about about 1-2mm using the hammer mill after cooling, and, subsequently it was pulverized with the pulverizer by the mechanical grinding method (product made from the Kawasaki Steel \*\*\*\* Co.). The pulverizing object furthermore obtained was classified and the cyanogen toner particle of the negative frictional electrification nature whose weighted mean particle size is 6.8 micrometers was obtained.

[0282] Externally adding of two sorts of external additives as well as manufacture of the cyanogen toner particle 1 was carried out to the obtained cyanogen toner particle, and the negative triboelectric charging cyanogen toner particle 2 was prepared. For the toner particle of the mass mean particle diameter of 6.8 micrometers, and 0.957 or 2 micrometers or less of average circularity, the rate of isolation of a titanium oxide particle (Yt) was [ the rate of isolation of a silica particle of the cyanogen toner particle 2 (Ys) ] 0.06% 35.6% several 31.2%.

[0283] In the example of manufacture of the <manufacture of toner particle 3> toner particle 1, the rate of isolation of a silica particle (Ys) obtained [ the rate of isolation of a titanium oxide particle (Yt) ] 4.12% of cyanogen toner particle 3 52.3% similarly instead of the Henschel mixer except using a V type blender.

[0284] The polymerization particle (toner particle) of a Magenta color was obtained like manufacture of the toner particle 1 except using the quinacridone pigment 12 mass section instead of a <manufacture of toner particle 4> copper-phthalocyanine pigment. Externally adding of two sorts of external additives as well as manufacture of the toner particle 1 was carried out to the obtained polymerization particle, and the negative triboelectric charging Magenta toner particle 4 was prepared. For the toner particle of the mass mean particle diameter of 7.7 micrometers, and 0.975 or 2 micrometers or less of average circularity, the rate of isolation of a titanium oxide particle (Yt) was [ the rate of isolation of a silica particle of the Magenta toner particle 4 (Ys) ] 0.07% 22.3% several 8.3%.

[0285] The polymerization particle (toner particle) of yellow was obtained like manufacture of the toner particle 1 except carrying out 4 mass sections use of 6 mass sections and the solvent yellow 93 for the C.I. pigment yellow 180 instead of a <manufacture of toner particle 5> copper-phthalocyanine pigment. Externally adding of the external additive as well as manufacture of the toner particle 1 was carried out to the obtained polymerization particle, and the negative triboelectric charging yellow toner particle 5 was prepared. For the toner particle 0.973 or 2 micrometers or less, the rate of isolation of a titanium oxide particle (Yt) was [ the mass mean particle diameter of 7.4 micrometers, and average circularity / the rate of isolation of a silica particle of the yellow toner particle 5 (Ys) ] 0.06% 20.0% several 10.5%.

[0286] The polymerization particle (toner particle) of a black color was obtained like manufacture of the toner particle 1 except using the carbon black 15 mass section instead of a <manufacture of toner particle 6> copper-phthalocyanine pigment. Externally adding of the external additive as well as manufacture of the toner particle 1 was carried out to the obtained polymerization particle, and the negative triboelectric charging black toner particle 6 was prepared. For the toner particle 0.978 or 2 micrometers or less, the rate of isolation of a titanium oxide particle (Yt) was [ the mass mean particle diameter of 8.4 micrometers, and average circularity / the rate of isolation of a silica particle of the black toner particle 6 (Ys) ] 0.09% 27.5% several 6.8%.

[0287] In manufacture of the <manufacture of toner particle 7> toner particle 1 as a silica Hydrophobing processing is carried out in the hexamethyldisilazane 20 mass section in a gaseous phase to the silica pulverized coal 100 mass section. It is made the same except using the silica which a BET specific surface area is 230m<sup>2</sup>/g, and is the number mean particle diameter of 7nm on a toner particle. The rate of isolation of a titanium oxide particle (Yt) obtained [ the toner particle of the mass mean particle diameter of 7.5 micrometers, and 0.980 or 2 micrometers or less of average circularity ] the cyanogen toner particle 7 whose rate of isolation of a silica particle (Ys) is 0.01% 22.5% several 7.7%.

[0288] The <manufacture of toner particle 8> toner particle 1 was further processed by high BURITAIZA (the Nara machine company make), and the rate of isolation of a silica particle (Ys) obtained [ the rate of isolation of a titanium oxide particle (Yt) ] 0.00% of cyanogen toner particle 8 2.5%.

[0289] The cyanogen toner particle of the example 2 of <manufacture of toner particle 9> manufacture was further processed by high BURITAIZA (the Nara machine company make), and the rate of isolation of a titanium oxide particle (Yt) obtained [ the toner particle of the mass mean particle diameter of 7.1 micrometers, and 0.963 or 2 micrometers or less of average circularity ] the cyanogen toner particle 9 whose rate of isolation of a silica particle (Ys) is 0.05% 25.90% several 22.1%.

[0290] In the example 1 of <manufacture of toner particle 10> manufacture, the rotational frequency of the Henschel mixer in the 1st externally adding process and the 2nd externally adding process is made the same except making it the same as that of 1900rpm. The rate of isolation of a silica particle (Ys) obtained [ the toner

particle of the mass mean particle diameter of 7.8 micrometers, and 0.975 or 2 micrometers or less of average circularity ] the cyanogen toner particle 10 whose rate of isolation of a titanium oxide particle (Yt) is 2.50% 0.01% several 7.5%.

[0291] In the example 1 of <manufacture of toner 11> manufacture, it is made the same except setting the rotational frequency of a Henschel mixer [ in / for the rotational frequency of the Henschel mixer in the 1st externally adding process / 1200rpm and the 2nd externally adding process ] to 1500rpm. The rate of isolation of a silica particle (Ys) obtained [ the toner particle of the mass mean particle diameter of 7.8 micrometers, and 0.975 or 2 micrometers or less of average circularity ] the cyanogen toner particle 11 whose rate of isolation of a titanium oxide particle (Yt) is 42.50% 3.10% several 8.3%.

[0292] In the example 1 of <manufacture of toner particle 12> manufacture, it is made the same except carrying out coincidence externally adding of two sorts of external additives at 1 time of an externally adding process (it being externally adding for 6 minutes at the rotational frequency of 1700rpm with a Henschel mixer). The rate of isolation of a titanium oxide particle (Yt) obtained [ the toner particle of the mass mean particle diameter of 7.6 micrometers, and 0.976 or 2 micrometers or less of average circularity ] the cyanogen toner particle 12 whose rate of isolation of a silica particle (Ys) is 2.31% 48.70% several 7.8%.

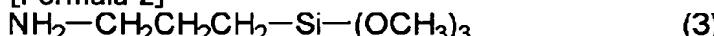
[0293]

Manufacture of <2> magnetism carrier particle: <Manufacture of the magnetic carrier particle 1>, and a phenol (hydroxybenzene) The formalin aqueous solution of 50 mass sections and 37 mass % 80 mass sections and water Surface treatment was carried out by 50 mass sections and the silane system coupling agent. Magnetite particle 280 mass volume-resistivity value (cm) 50% particle size of 0.22 micrometers, the sections of 3x105ohms  
 - Surface treatment was carried out by the silane system coupling agent. 2Oalpha-Fe 3 particle 120 mass volume-resistivity value (cm) 50% particle size of 0.38 micrometers, the sections of 6x109ohms  
 - Aqueous ammonia of 25 mass % Paying the 15 mass sections above-mentioned ingredients to a 4 Thu openings flask, and carrying out churning mixing, temperature up maintenance was carried out and it was made to react and harden for 120 minutes to 85 degrees C in 60 minutes. After cooling to 30 degrees C after that and adding the water of the 500 mass sections, the supernatant was removed, and precipitate was rinsed and it was air-dry. Subsequently, this was dried at 150-180 degrees C under reduced pressure (665Pa=5mmHg) for 24 hours, and the magnetic carrier core (A) which uses phenol resin as binder resin was obtained. The water of adsorption of 0.4 mass % after 24hr neglect existed in the magnetic carrier core (A) 30 degrees C / 80%.

[0294] To the front face of the obtained magnetic carrier core (A), it is the following general formula (3).

[0295]

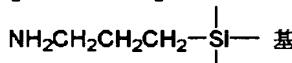
[Formula 2]



It came out and the 5 mass % methanol solution of gamma-aminopropyl trimethoxysilane expressed was applied.

[0296] The front face of a magnetic carrier core particle (A) was processed by 0.2 mass %gamma-aminopropyl trimethoxysilane. The methanol was volatilized during spreading, applying, continuing and impressing shearing stress to a magnetic carrier core (A). It is [0297] to the front face of a magnetic carrier core particle (A).

[Formula 3]



\*\*\*\*\*\*(ing) was checked.

[0298] After diluting silicone resin SR2410 (the Toray Industries Dow Corning make) with toluene, agitating the magnetic carrier core particle (A) processed by the silane coupling agent of the above-mentioned processing inside of a plane at 70 degrees C so that it may become 20% as silicone resin solid content, it added under reduced pressure and resin covering of 0.5 mass % was performed.

[0299] Henceforth, after having performed 140 degrees C and 2-hour heat treatment under the ambient atmosphere by nitrogen gas after volatilizing toluene, and unfolding condensation, agitating under the ambient atmosphere of nitrogen gas for 2 hours, the coarse grain more than 200 mesh (75-micrometer opening) was removed, and the magnetic carrier particle 1 was obtained.

[0300] SF-1 of the obtained magnetic carrier particle 1 was saturation magnetization 41Am<sup>2</sup>/kg [ in / particle size / 108 or 50% / in 36 micrometers and a volume-resistivity value / 9x10<sup>13</sup>-ohmcm and 79.6 kA/m ], residual magnetization was 5.3Am<sup>2</sup>/kg, true specific gravity was 3.71, and bulk density was 1.87 g/cm<sup>3</sup>.

[0301] The manufacture:<manufacture of photo conductor 1> photo conductor of <3> photo conductors is a photo conductor using the organic photo conductive material for negative electrification, and prepared five layers of stratum functionale on the cylinder made from phi30mm aluminum.

[0302] The 1st layer is a conductive layer and is a conductive particle distribution resin layer with a thickness of about 20 micrometers prepared in order to accustom the defect of an aluminum cylinder etc., and in order to prevent generating of AMORE by reflection of laser exposure.

[0303] The 2nd layer is a positive charge impregnation prevention layer (under-coating layer), and is a with a thickness of about 1 micrometer by which played role which prevents negating negative charge with which positive charge poured in from aluminum base was charged on photo conductor front face, and resistance adjustment was carried out with 6-66-610-12-nylon and methoxymethyl-ized nylon at 106 ohm-cm extent inside resistive layer.

[0304] The 3rd layer is a charge generating layer, is a layer with a thickness of about 0.3 micrometers which distributed the pigment of a JISUAZO system to resin, and generates a forward negative charge pair by receiving laser exposure.

[0305] It is a charge transportation layer, and the 4th layer distributes a hydrazone to polycarbonate resin, and is a P-type semiconductor. Therefore, the negative charge charged on the photo conductor front face cannot move this layer, but only the positive charge generated in the charge generating layer can be conveyed to a photo conductor front face.

[0306] the 5th layer — a charge impregnation layer — it is — the acrylic resin of a photoresist — SnO — 2 ultrafine particle, the contact time of an electrification member and a photo conductor is made to increase further, and in order to perform uniform electrification, a tetrafluoroethylene resin particle with a particle size of about 0.25 micrometers is distributed. Specifically, 1.0 mass % distribution of 20 mass % and a dispersant is done [ SnO<sub>2</sub> particle with a particle size of about 0.03 micrometers which the oxygen deficiency mold formed into low resistance ] for 120 mass % and also a tetrafluoroethylene resin particle to resin.

[0307] The volume-resistivity value of the surface layer of a photo conductor 1 fell even to 8x10<sup>11</sup>-ohmcm compared with having been 5x10<sup>15</sup>-ohmcm in the case of the electric charge transportation layer simple substance by this.

[0308] manufacture <manufacture of magnetic particle a> MgO of the magnetic particle used for <4> electrification member — 10 mass sections and MnO — 10 mass sections and Fe 2O<sub>3</sub> — 80 mass sections — after having calcinated at 1300 degrees C after carrying out addition mixing and corning water after each atomizing, and adjusting grain size, the ferrite core material (saturation magnetization 63Am<sup>2</sup>/kg) with a mean particle diameter of 22 micrometers was obtained.

[0309] Surface treatment of the thing which made the toluene 99 mass section / water 1 mass section mix the isopropoxy TORIIISO stearoyl titanate 10 mass section was carried out to this ferrite core material so that it might become the 0.1 mass sections, and the magnetic particle a whose particle size is 25.5 micrometers and whose volume-resistivity value is 7x10<sup>7</sup>-ohmcm was obtained 50%.

[0310] [Example 1] The magnetic carrier particle 1 (92 mass sections) and the cyanogen toner particle 1 (8 mass sections) which were obtained above were mixed by the V shaped rotary mixer, and it considered as the binary system cyanogen developer 1.

[0311] Next, as the developer of the commercial copying machine GP55 (Canon make) was shown in drawing 1, it converted. Specifically, what adjusted the shape of surface type for the phi16mm SUS sleeve to surface roughness Rz=12.0micrometer by sandblasting processing as a development sleeve was used.

[0312] As an electrification member, a magnetic particle a is used using the magnetic brush electrification machine shown in drawing 1, hard flow is rotated at 100% to the contact section of a photo conductor, superposition impression of the direct-current/alternating current electric field (-700V or 1.5kHz /, 1.2kVpp) is carried out, and a photo conductor 1 is electrified. Moreover, it converted into the configuration which removed the cleaning unit, set it as development contrast 250V and reversal contrast-150V with fogging, impressed the development bias which has the discontinuous alternating voltage of drawing 2 from the development bias impression means of a non-\*\* Fig., and changed into the roller with which the heating roller and the pressurization roller covered 1.2 micrometers of surfaces with PFA (ethylene tetrafluoride-perfluoroalkylvinyl ether copolymer) for the anchorage device, and removed the oil spreading device.

[0313] The original manuscript of 25% of image area was used, and 23 degrees C / 60% (it is hereafter indicated also as "N/N"), 23 degrees C / 5% (it is hereafter indicated also as "N/L"), the \*\*\*\* trial was performed using CLC80g paper (CANON SALES CO., INC. make), respectively, and it evaluated in 32.5 degrees C / 90% (it is hereafter indicated also as "H/H") of each environment based on the following evaluation approaches.

[0314] Although the result was shown in Table 1, the good result was obtained as shown in Table 1.

[0315] (1) Image concentration image concentration is a reflection density meter. X-Rite504 (product made from X-Rite) was used, and it measured as relative concentration of four angles of the image formed in CLC80g paper (CANON SALES CO., INC. make) by original image concentration 1.5, and a central five-point average.

[0316] (2) halftone repeatability original image concentration 0.4 — using — (1) — relative concentration was

measured similarly and it measured as a maximum concentration difference of five points.

O More than less than [ less than / :0.00-0.050:0.05-0.10 / \*\*:0.10-0.15 ] x:0.15[0317] (3) The average reflectance Dr of the regular paper before foggy image output (%) was measured in RIFUREKUTO meter ("REFLECTOMETER MODEL TC-6DS" by Tokyo Denshoku Co., Ltd.). On the other hand, image output of the solid white image was usually carried out in the paper, and, subsequently the reflection factor Ds of a solid white image (%) was measured. Fogging (%) is computed from the following type.

[0318]  $Fog(\%) = Dr(\%) - Ds(\%)$

O More than less than [ less than / less than / :0.4% / O:0.4-0.8% / \*\*:0.8-1.2% ] x:1.2%[0319] [Example 1 of a comparison] In the example 1, since halftone repeatability fell with the H/H Shimojo affair and fogging control also got worse except using the cyanogen toner particle 2 as shown in Table 1 when carried out similarly, it stopped only by having evaluated the part. Since the average circularity of a toner particle is small, and the electrification homogeneity of a toner particle fell, this is guessed.

[0320] [Example 2 of a comparison] In the example 1, since image concentration nonuniformity got worse with the H/H Shimojo affair as shown in Table 1 and fogging control also got worse except using the cyanogen toner particle 3 when carried out similarly, it stopped only by having evaluated the part. Since the rate of isolation of an external additive is large, and the electrification homogeneity of a toner particle fell, this is guessed.

[0321] [Example 3 of a comparison] In the example 1, except using the cyanogen toner particle 8, when carried out similarly, as shown in Table 1, fogging got worse on the \*\*\* conditions under N/L, and image concentration fell. Since the rate of isolation of an external additive is small, the fluidity of a toner particle falls and it is guessed that this is a sake.

[0322] [Example 2] In the example 1, except using the cyanogen toner particle 7, although fogging control got worse slightly when carried out similarly, as shown in Table 1, the good result was obtained. Since the diameter of a primary particle of a silica is small, the embedding of this to a toner particle front face increases a little, and it is guessed because circulation of a developer became an ununiformity a little.

[0323] [Example 3] In the example 1, except using the cyanogen toner particle 9, although fogging control got worse under N/L and halftone repeatability got worse a little under H/H when carried out similarly, as shown in Table 1, the good result was obtained. Since the average circularity of a toner particle is small a little, this is guessed because electrification nature became an ununiformity a little.

[0324] [Example 4] In the example 1, except using the cyanogen toner particle 10, although fogging control and halftone repeatability got worse a little under N/L when carried out similarly, as shown in Table 1, the good result was obtained. Since the rate of isolation of an external additive is small a little, this is guessed because the fluidity became an ununiformity a little.

[0325] [Example 5] In the example 1, except using the cyanogen toner particle 11, although fogging control and halftone repeatability got worse a little under H/H when carried out similarly, as shown in Table 1, the good result was obtained. Since the rate of isolation of an external additive is large a little, this is guessed because electrification nature became an ununiformity a little.

[0326] [Example 6] When the yellow toner particle 5, the Magenta toner particle 4, the cyanogen toner particle 1, and the black toner particle 6 were used and the full color image was created using the image formation equipment of drawing 3, as shown in Table 1, the good result was obtained like the example 1.

[0327] [Example 7] The developer used for the example 1 was used, Sleeve Rz was set to 4 micrometers, 7 micrometers, 12 micrometers, 14 micrometers, and 18 micrometers, the image ratio was changed with 2%, 6%, 10%, 25%, 35%, and 50%, and \*\*\* of 2000 sheets was continuously performed under N/N. A result is shown in Table 2.

[0328] When Rz is smaller than Table 2, it turns out that fogging increases in the field where an image ratio is high, and it is easy to produce an image concentration fall. On the other hand, when Rz is large, it turns out that halftone repeatability falls.

[0329] [Example 8] In the example 1, although fogging got worse a little except using the cyanogen toner particle 12 as shown in Table 1 when carried out similarly, image concentration and halftone repeatability were good. Since the rate of isolation of a titanium oxide particle is large a little, this is guessed because the electrification property became unstable.

[0330]

[Table 1]

	評価結果	N-TTS再現性												初期						3万枚						3万枚					
		初期						3万枚						初期						3万枚						初期					
		NH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH		
実施例1	No1	1.60	1.48	1.62	1.45	1.44	1.61	②	②	②	②	②	②	②	②	②	②	②	②	②	②	②	②	②	②	②	②	②	②	②	
比較例1	No2	1.46	1.41	1.58	1.38	1.36	1.67	③	○	○	○	○	△	×	④	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	○	○	
比較例2	No3	1.36	1.16	1.52	中止	中止	○	×	△	中止	中止	中止	△	×	×	△	×	×	△	×	×	△	×	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	
比較例3	No8	1.45	1.41	1.53	1.40	1.18	1.61	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例2	No7	1.49	1.40	1.63	1.43	1.36	1.67	②	②	②	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例3	No9	1.45	1.38	1.48	1.42	1.35	1.52	⑥	⑥	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
実施例4	No10	1.46	1.41	1.55	1.38	1.32	1.57	⑦	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例5	No11	1.45	1.44	1.52	1.50	1.47	1.52	⑦	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
実施例6	No6	1.41	1.46	1.50	1.42	1.40	1.43	⑦	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例6	No4	1.43	1.41	1.46	1.45	1.42	1.47	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例6	No1	1.39	1.42	1.41	1.42	1.45	1.43	⑦	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例8	No12	1.38	1.41	1.42	1.42	1.41	1.43	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△

[0331]  
[Table 2]

		Rz														
		4 μm			7 μm			12 μm			14 μm			18 μm		
		画像 濃度 再現性 カナリ														
画像比率 (%)	2%	1.46	○	○	1.43	◎	○	1.48	◎	◎	1.50	○	○	1.44	○	○
	6%	1.48	○	○	1.45	◎	○	1.51	◎	◎	1.53	○	○	1.42	○	△
	10%	1.46	○	△	1.47	○	○	1.49	○	○	1.54	◎	◎	1.39	△	△
	25%	1.32	○	△	1.46	○	△	1.53	○	○	1.55	○	○	1.42	△	△
	35%	1.35	○	△	1.44	○	△	1.62	○	○	1.49	○	○	1.34	△	△
	50%	1.31	○	△	1.29	○	△	1.51	○	○	1.54	○	○	1.31	△	△

## [0332]

[Effect of the Invention] According to this invention, by controlling the rate of isolation of the titanium oxide particle as an external additive, and a silica particle, even if it uses the original manuscript of various image ratios, the full color image which a poor image does not produce is offered. Furthermore, by using a polymerization toner particle, the stress within a development counter is mitigated and it becomes possible to offer a highly minute image over a long period of time.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing which is the gestalt of one operation of the image formation equipment of this invention is shown.

[Drawing 2] The bias which has the discontinuous alternating current electric field of the development bias used for the image formation equipment used in the example 1 is shown.

[Drawing 3] Drawing which is the gestalt of one operation of the full color image formation equipment of this invention is shown.

[Drawing 4] Drawing explaining the equipment which measures the volume-resistivity value of the magnetic carrier of this invention is shown.

### [Description of Notations]

- 1 Photoconductor Drum
- 2 Magnet Roller
- 3 Conveyance Sleeve
- 4 Magnetic Particle
- 5 Laser Light
- 6 Magnet Roller
- 7 Development Sleeve
- 8 Developer
- 9 Toner Particle
- 10 Opening of the Toner Particle
- 11 Toner Concentration Detection Sensor
- 12 Developer Conveyance Screw
- 13 Septum
- 14 Developer Conveyance Screw
- 15 Regulation Blade
- 16 Developer
- 17 Imprint Material (Record Material)
- 18 Imprint Blade
- 19 Bias Impression Means
- Pa, Pb, Pc, Pd Image formation unit
- 20a Photo conductor
- 21a Primary electrification machine
- 22a Laser light
- 23a Developer
- 24a Imprint blade
- 25 Imprint Material Support
- 26 Toner Concentration Detection Sensor
- 27a The toner particle container for supply
- 28 Separation Electrification Machine
- 29 Anchorage Device
- 30 Fixing Roller
- 31 Pressurization Roller
- 32 Heating Apparatus
- 33 Heating Apparatus
- 34 Driving Roller

35 Imprint Belt Cleaning Equipment  
36 Belt Follower Roller  
37 Belt Electric Discharge Machine  
38 Resist Roller  
39a The opening of the toner particle  
40 Imprint Material Feeding Roller  
41a Bias impression means  
42 Fixing Roller Cleaning Member  
43 Electrode  
44 Electrode  
45 Guide Ring  
46 Ammeter  
47 Voltmeter  
48 Voltage Stabilizer  
49 Measurement Sample  
50 Insulating Material

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

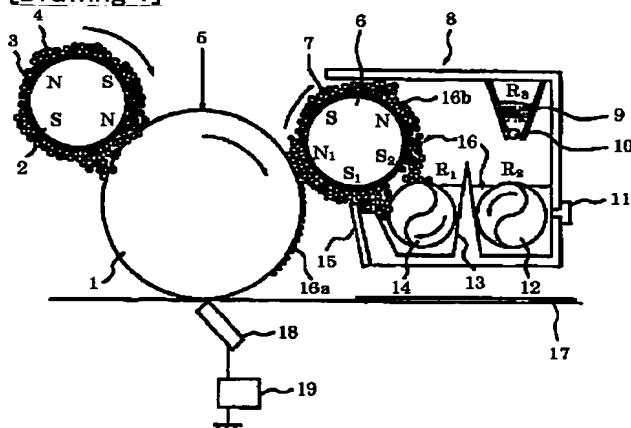
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

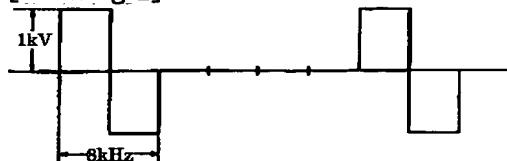
3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

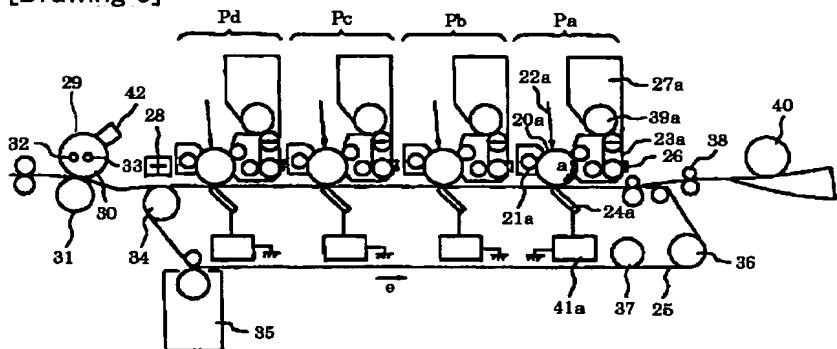
## [Drawing 1]



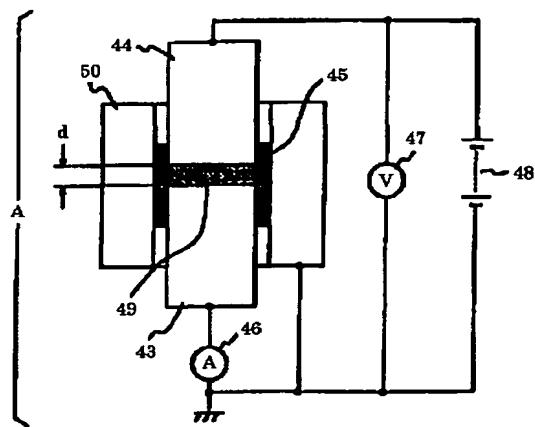
## [Drawing 2]



## [Drawing 3]



## [Drawing 4]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-72544

(P2002-72544A)

(43)公開日 平成14年3月12日(2002.3.12)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup> G 0 3 G    9/08	識別記号 3 7 4  3 6 5 3 7 5	F I G 0 3 G    9/08  3 7 4 2 H 0 0 5 2 H 0 7 7	テマコード*(参考) 3 6 5 3 7 5
9/097		9/10	
審査請求 未請求 請求項の数10 O.L (全 32 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-262614(P2000-262614)

(22)出願日 平成12年8月31日(2000.8.31)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 藤田 亮一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 岡戸 謙次

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(74)代理人 100096828

弁理士 渡辺 敏介 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及び画像形成方法

(57)【要約】

【課題】 帯電安定性に優れ、長期の使用においても画像濃度が高く、高精細な画像を得ることのできるトナーを提供することにある。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂と着色剤を含むトナーパーティクル及び外添剤を有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナーパーティクルの平均円形度が0.960以上であり、該トナーパーティクルは、少なくとも酸化チタン微粒子及びシリカ微粒子が外添されており、該トナーパーティクル表面における該酸化チタン微粒子の個数遊離率(Y<sub>t</sub>)が1.00~50.00%であり、該シリカ微粒子の個数遊離率(Y<sub>s</sub>)が0.01~4.00%であり、Y<sub>t</sub>>Y<sub>s</sub>であることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂及び着色剤を含むトナー粒子及び外添剤を有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナー粒子の平均円形度が0.960以上であり、該トナー粒子は、少なくとも酸化チタン微粒子及びシリカ微粒子が外添されており、該トナー粒子表面における該酸化チタン微粒子の個数遊離率( $Y_t$ )が1.00~50.00%であり、該シリカ微粒子の個数遊離率( $Y_s$ )が0.01~4.00%であり、 $Y_t > Y_s$ であることを特徴とする静電荷現像用トナー。

【請求項2】 前記 $Y_t$ が3.00~40.00%であり、 $Y_s$ が0.02~2.90%であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷現像用トナー。

【請求項3】 該トナー粒子に外添する該酸化チタン微粒子の平均一次粒径が5~200nmであり、該重合トナー粒子に外添する該シリカ微粒子の平均一次粒径が4~120nmであることを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷現像用トナー。

【請求項4】 該トナー粒子は、少なくとも重合性单量体の重合により合成された樹脂、着色剤、荷電制御剤及び離型剤を含有する重合トナー粒子であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

【請求項5】 該トナー粒子は、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤、シアン着色剤及びブラック着色剤からなるグループから選択される着色剤を含有するフルカラートナーであり、該カラートナーは、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー及びブラックトナーを用いてフルカラー画像を形成するためのカラートナーとして用いられることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

【請求項6】 該トナー粒子表面に外添剤を付着させる外添工程が、前回転工程と後回転工程の2工程に分け行うことを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

【請求項7】 前記外添工程において、トナー粒子と外添剤を混合する回転速度が、前回転工程>後回転工程の関係であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

【請求項8】 感光体表面に帶電部材より像露光を行うことにより該感光体上に静電潜像を形成する潜像形成工程；この静電潜像をトナー担持体に担時されている請求項1乃至7のいずれかに記載の静電荷現像用トナーによって現像し、トナー像を形成する現像工程；該トナー像を転写材に中間転写体を介して又は介さずに転写する転写工程；転写材上のトナー像を転写材に定着する定着工程を有する画像形成方法において、該トナー担持体の表面粗さ $R_z$ が5~15μmであることを特徴とする画像形成方法。

【請求項9】 請求項1乃至7のいずれかに記載の静電

荷現像用トナーと磁性粒子からなるキャリア粒子を混合調製した二成分現像剤を用いることを特徴とする請求項8に記載の画像形成方法。

【請求項10】 前期 $R_z$ が8~13μmであることを特徴とする請求項8又は9に記載の画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真法又は静電印刷法に用いられるトナー及び画像形成方法に関し、真球に近い形状のトナー粒子表面に帶電付与及び流動性付与に優れた無機微粒子を有する現像剤を用いることで安定な帶電特性が得られ、それにより電荷注入層を有する感光体を帶電部材より電圧を印加させることにより帶電させた潜像を、より忠実に現像可視化し、且つ高転写性を得ることに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、電子写真プロセスとしては、米国特許第2,297,691号に記載されている如く多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用した感光体上を一様帶電させ、像露光によって電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像を行って可視像とし、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、熱・圧力等により転写材上にトナー画像を定着して複写物又は印刷物を得るものである。また、転写材上に転写されずに感光体上に残ったトナー粒子はクリーニング工程により感光体上より除去され、その手段としてはブレードクリーニング、ファーブラシクリーニング、ローラークリーニング等が用いられている。

## 【0003】

装置面から見ると、係るクリーニング装置を具備するために装置が必然的に大きくなり、装置のコンパクト化を目指す時のネックになっていた。

## 【0004】

更には、エコロジーの観点より、トナーの有効活用と言う意味で廃トナーの出ないクリーニングレスシステムやトナリユースシステム等が望まれていた。

## 【0005】

従来、現像同時クリーニング又は、クリーナーレスと呼ばれる技術の開示は、例えば、特公平5-69427号公報においては、感光体一回転につき一画像としており、転写残余のトナーの影響が同一画像に現れない様にしている。また、特開昭64-20587号、特開平2-259784号、特開平4-50886号、特開平5-165378号公報等では、転写残余のトナーを散らし部材により感光体上に散らし、非パターン化することで、一画像につき感光体同一表面が複数回利用される場合でも、画像上で顕在化し難い構成を開示しているが、画質の劣化に問題点があった。更には特開平5-2287号公報にある様に、感光体周りのトナー帶電量の関係を規定することで、画像上に転写残余のトナーの影響によるポジメモリ、ネガメモリ等が出ない構成に焦点を当てたものであったが、具体的にどの様な構

成でトナー帶電量を制御するかが開示されていなかった。

【0006】更には、クリーナーレスに関連する技術の開示を行っている特開昭59-133573号、特開昭62-203182号、特開昭63-133179号、特開平2-302772号、特開平4-155361号、特開平5-2289号、特開平5-53482号、特開平5-61383号公報等の技術を鑑みると画像露光に関するものではなく、高強度の光を照射するか又は、露光波長の光を透過するトナーを用いる等の方法が提案されている。しかし、露光強度を単に強くするだけでは、潜像自体のドット形成に滲みが生じ孤立ドット再現性が充分でなく、画質の面で解像度が劣る。特にグラフィック画像で階調性のない画像となる。

【0007】また、露光波長の光を透過する様なトナーを用いる手段については、なるほど平滑化し、粒界のない定着したトナーについては光透過の影響が大きいが、露光を遮るメカニズムとしてはトナー自体の着色よりは、トナー粒子表面での散乱が主たるものであり効果は薄い。更には、トナーの着色剤の選択の範囲が狭まり、加えてカラー化を目指した時に少なくとも3種類の波長の異なる露光手段が必要であり、現像同時クリーニングの特徴の一つである装置の簡素化に逆行する。

【0008】また、接触帶電を用いる画像形成方法においては、帶電部材の汚れ（スペント）による帶電不良により画像欠陥を生じ、耐久性に問題が生じる傾向があり、被帶電部材への電荷注入による帶電においても、帶電部材の汚れによる帶電不良の影響を防止することが多枚のプリントを可能にするため、急務であった。

【0009】接触帶電を用いて且つクリーニングレスや現像同時クリーニングと言われるシステムに適用した例としては、特開平4-234063号、特開平6-230652号公報等に、背面露光同時現像方式において感光体上の転写残余トナーのクリーニングをも同時に使う画像形成方法が開示されている。

【0010】しかしながら、これらの提案は、帶電電位や現像印加バイアスを低電界とした画像形成プロセスに適用されるものであって、従来広く電子写真装置に適用されている、より高電界な帶電・現像印加バイアスでの画像形成では、リークによるスジ・ボチ等の画像欠陥を生じてしまう。また、転写残余トナーの帶電部材への付着による悪影響を非画像形成時に帶電部材に付着したトナーを感光体に移行させることで防ぐ方法が提案されているが、感光体に移行したトナーの現像工程での回収性の向上、現像工程でのトナー回収による現像への影響については触れられていない。

【0011】更に、現像時に転写残トナーのクリーニング効果が不十分であれば、転写残トナーの存在する感光体表面上にトナーが現像されるため、周囲よりも濃度が高く、ポジゴーストが発生すること；転写残余のトナー

が多過ぎると、現像部分で回収し切れずに画像上にポジメモリを生じること；これらの問題点に対する本質的解決には至っていない。

【0012】また、転写残トナーによる遮光が特に問題となるのは、一枚の転写材に対し感光体表面が繰り返し使用される場合、つまり感光体一周分の長さが転写材の進行方向長さよりも短い場合である。転写残トナーが感光体上に存在する状態で帶電露光現像をしなければならないため、転写残トナーの存在する感光体表面部での電位が充分落ち切らず現像コントラストが不十分になるため、反転現像については周囲よりも濃度が低い、ネガゴーストとして画像上に現れること；また、静電転写を通過した感光体は概ねトナー帶電極性とは逆極性に帶電しており、繰り返し使用による感光体の電荷注入性の劣化等によって、帶電部材中で正規の帶電極性に制御されない転写残余のトナーが、画像形成中に帶電部材から漏れて、露光を遮り、潜像を乱し所望の電位を得られず、画像上にネガメモリを発生させること；これら問題点に対する本質的解決が求められている。

10

【0013】一方、上記電子写真プロセスを用いた複写機やレーザービームプリンタ等の出力機器は近年、低コスト化やデジタル技術の進歩により、多くの画像情報を用い、より原稿に忠実な高画質画像が要求されている。特に印画写真、カタログ、地図等と言ったものの複写においては、微細な部分に至るまで潰れたり、途切れたりすることなく、極めて微細且つ忠実に再現することが求められてくる。

【0014】この様な技術の流れの中で現像剤の特性としても、現像、転写、定着と言ったプロセスの元で、潜像に対しトナーの飛び散りが少なく、トナー自身が高い帶電能を維持しつつ、更に現像後のトナーが100%に近い形で転写紙上へ転写される様なものが望まれて来る。

【0015】従来、電子写真プロセス下において画質を向上させる手段としては、現像剤担持体上における現像剤の穂立ちを密な状態に保ちながら、潜像担持体上の潜像像を該穂立ちで摺擦させる手法や、更に現像剤担持体と潜像担持体との間にバイアス電界を印加させることにより、よりトナーが飛翔し易い様な形態をとる等の手法が用いられて来ている。また、現像器自身も器内の攪拌性を高めることで高い帶電能を永続的に維持させ様とする手法等も用いられている。更には、潜像のドットサイズ自身を微小にして解像度を向上させるとした手段も考えられる。

【0016】この様な現像に係る手段は非常に効果的で、高画質を得る上では重要な技術の一端ではあるが、更なる画質改良といった点に鑑みると、現像剤自身の特性が大きく影響することが考えられる。

【0017】特にフルカラー画像を得るための画像形成下においては、単色トナーを多数回に渡り現像・転写す

50

ることで潜像部位にトナーが多層に形成されると最表層に行くにつれ電位の低下を生じ易くなり、最下層と最上層のトナーの現像性が異なったりすることがある。

【0018】また、加熱溶融後の混色性も貧弱になり忠実な色再現性を得られなくなるばかりでなく、転写性の低下や非潜像電位部へのトナー飛び散りと言った弊害を招くことも多々ある。

【0019】プロセス的な見地からトナー特性が画質向上に大きく影響することは上記の様に考えられるが、従来より、画質を向上させる目的のために種々の現像剤が提案されている。例えば特開昭51-3244号公報では、粒度分布を規制して画質向上を意図した非磁性トナーが提案されている。該トナーにおいて、 $8 \sim 12 \mu\text{m}$ の粒径を有するトナーが主体であり、比較的粗く、この粒径では本発明者らの検討によると潜像への緊密なトナー飛翔は困難であり、且つ、 $5 \mu\text{m}$ 以下が30個数%以下であり、 $20 \mu\text{m}$ 以上が5個数%以下であると言う特性から、粒度分布はブロードであると言う点も均一性を低下させる傾向がある。この様な粗めのトナー粒子であり、且つブロードな粒度分布を有するトナーを用いて鮮明な画像を形成するためには、上記の様な多層構成下で各層のトナー粒子を厚く重ねることでトナー粒子間の隙縫を埋め見掛けの画像濃度を上げる必要があり、所定の画像濃度を出すために必要なトナー消費量が増加すると言った問題点も有している。

【0020】また、特開昭58-129437号公報では平均粒径が $6 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、最多粒子が $5 \sim 8 \mu\text{m}$ である非磁性トナーが提案されているが、 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒子が15個数%以下と少なく、鮮鋭さの欠けた画像が形成される傾向がある。

【0021】本発明者らの検討によれば、 $5 \mu\text{m}$ 以下のトナー粒子が、潜像の微小ドットを明確に再現し、且つ潜像全体へトナーが緻密に載るための主要なる機能であることが確認された。特に感光体上の静電荷潜像においては電気力線の集中のため、エッジ部は内部より電界強度が高く、この部分に集まるトナー粒子の質によって画質の鮮鋭さが左右される。本発明者らの検討によれば $5 \mu\text{m}$ 以下の粒子の量がハイライト階調性を高めるのに有效であることが判明した。

【0022】しかしながら、 $5 \mu\text{m}$ 以下のトナー粒子は、潜像担持体表面への付着力が特に強く、転写残トナーをクリーニングしにくくなる。更に、連続してプリントアウトを続けることにより、紙粉或いはオゾン付加物等の低電気抵抗物やトナーが感光体上に固着してしまったりすることがある。

【0023】該低電気抵抗物や固着したトナーを削り取る目的で、特開昭60-32060号或いは特開昭60-136752号公報において、窒素吸着によるBET比表面積が $0.5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ の無機微粉体を研磨剤として添加することが提案されているが、トナー固着現

象を回避するには有効ではあるものの、現像剤の帶電安定性が向上しなければ所望の研磨効果が得られ難く、結果的にクリーニングの安定化を達成するには不十分であった。

【0024】更にまた、特開昭61-188546号、特開昭63-289559号、特開平7-261446号公報等において、2種もしくは3種の無機微粒子がトナーに添加混合された提案がなされているが、流動性の付与及び感光体の固着物質を除去する目的である研磨効果を主としたものであって、トナーの転写性を著しく高める効果は得られていない。また、同一種の無機微粒子（シリカ等）を用いた場合は、流動性付与の効果以外にトナーの帶電付与性が不安定になりトナー飛散やカブリ等を招く原因にもなりかねない。更に、平均粒子径のみの提案であり、無機微粒子の粒度分布が不明であるが故、有する粒度分布次第によっては感光体へのトナー固着を引き起こす原因になる恐れもある。

【0025】また一方で、フルカラー画像を得る場合の現像剤としては、良好な色再現性及び高画質と言った観点から、一般にはトナーとキャリアとからなるいわゆる二成分系の現像方式を用いる場合が多く、該現像剤はキャリアとの摩擦によってトナーを所望の帶電量及び帶電極性に帶電せしめ、静電引力を利用して静電像を現像するものであることから、良好な可視画像を得るために、主としてキャリアとの関係によって定まるトナーの摩擦帶電性が良好であることが必要である。更に近年は装置面での更なる小型化やコストダウンと言った観点から、非磁性トナーと一成分系の現像方式を用いフルカラー画像を得る場合も多くなって来ているが、上記と同様に非磁性トナー粒子同士の摺擦により発生する帶電量や規制部材からの帶電付与を利用し静電像を現像することからも、自ずとトナーの摩擦帶電性の安定化が重要視されて来る。

【0026】今日上記の様な問題に対してキャリアコア材、キャリアコート材の探索やコート量の最適化、或いはトナーに加える電荷制御剤、流動性付与剤の検討、更には母体となる接着樹脂の改良等いずれも現像剤を構成するあらゆる材料において優れた摩擦帶電性を達成すべく多くの研究がなされている。

【0027】例えば帶電性微粒子の如き帶電補助剤をトナーに添加する技術として、特公昭52-32256号、特開昭56-64352号公報には、トナーと逆極性の樹脂微粉末を、また、特開昭61-160760号公報にはフッ素含有化合物をそれぞれ現像剤に添加し、安定した摩擦帶電性を得ると言う技術が提案されており今日でも多くの帶電補助剤の開発が行われている。

【0028】更に上記の如き帶電補助剤を添加する手法としては色々工夫されている。例えばトナー粒子と帶電補助剤との静電力、或いはファンデルワールス力等によりトナー粒子表面に付着せしめる手法が一般的であり、

搅拌、混合機等が用いられる。しかしながら、該手法においては均一に添加剤をトナー粒子表面に分散させることは容易ではなく、また、トナー粒子に未付着で添加剤同士が凝集物となって、所謂、遊離状態となった添加剤の存在を避けることは困難である。この傾向は、帶電補助剤の比電気抵抗が大きいほど、粒径が細かいほど顕著となって来る。この様な場合、現像剤としての性能に影響が出て来る。例えば、トナーの摩擦帶電量が不安定となり画像濃度が一定せず、また、カブリの多い画像となる。或いは連続コピー等を行うと帶電補助剤の含有量が変化し初期時の画像品質を保持することが出来ない、等の欠点を有していた。

【0029】他の添加手法としては、トナーの製造時に接着樹脂や着色剤と共に、あらかじめ帶電補助剤を添加する手法がある。しかしながら、荷電制御剤の均一化が容易でないこと、また、実質的に帶電性に寄与するのは、トナー粒子表面近傍のものであり、また、粒子内部に存在する帶電補助剤や荷電制御剤は帶電性に寄与しないため、帶電補助剤の添加量や表面への分散量等のコントロールが容易ではない。また、この様な手法で得られたトナーにおいてもトナーの摩擦帶電量が不安定であり、前述の如く現像剤特性を満足するものを容易に得ることは出来ない等、帶電補助剤を使用するだけでは十分満足な品質のものが得られないのが実情である。

【0030】この様に複写機やプリンター等の高精細・高画質化の要求が市場で高まるなか、当該技術分野では、トナーの粒径を細かくして高画質カラー化を達成しようと言う試みもなされているが、粒径が細くなると単位質量当たりの表面積が増え、トナーの帶電量が大きくなる傾向にあり、画像濃度薄や、耐久劣化が懸念されるところである。加えてトナーの帶電量が大きいために、トナー同士の付着力が強く、流動性が低下し、トナー補給の安定性や補給トナーへのトリボ付与に問題が生じて来る。

【0031】また、フルカラー画像形成においては、各色のトナーを多重転写するためトナーに優れた転写特性が必要である。トナーの転写性を向上させるためには、トナーの静電潜像担持体に対する付着性を小さくする必要があり、それにはトナーの粒子形状を球形化することやトナー粒子表面に無機微粒子を付着させることが有效である。

【0032】しかしながら、上記特性を満足させるには種々の技術的な問題が存在する。例えば、画質および転写性を向上させるため小粒径球形トナー粒子を使用した場合、よりトナーの流動性や転写性を向上させるためにシリカ微粒子やチタニア微粒子等の外添剤を多量に使用すると、トナーに添加された外添剤の量が増加するため、感光体表面に固着する外添剤の量も増加すると言った問題が顕著になってしまう。固着が発生しない様に上記外添剤の量を減らすと流動性が不十分になるばかりで

なく、耐刷時の現像装置内でのストレス等が原因となってトナー凝集が生じ、ベタ画像中の白抜けの問題を招く。

【0033】この様な問題を解決するため、特開平10-207113号公報等で、体積平均粒径が3~7μmと小粒径化された、形状係数SF1が100~130である球形トナー粒子に特定の外添剤を使用することで、上記問題が解決できることを提案している。

【0034】しかしながら、上記公報においてはそのトナー粒子の形状から高転写性は期待できるものの、少なくとも2種以上の外添剤を含有し、その含有量としてトナー粒子に対し最大で8.0質量%含有することから、トナー粒子表面からの脱離が懸念される。特にトナー粒子の形状がより真球に近い方向であると、トナー粒子表面に対する外添剤の付着ペラメーターとしては、粒子表面の凹凸にトラップされる様な状態が少なく、静電的な支配が大きくなることから、帶電が過飽和になった場合、外添粒子同士の帶電が反発し合い、トナーから遊離する外添剤が増加することが予想され、クリーニングレス機構を持つ現像プロセス等では遊離外添剤を回収できないことから、感光体の削れやトナー自身の帶電特性が不安定になると予想される弊害が生ずる。

【0035】粒子の形状係数と言った観点では特開平10-003179号公報等において、外添剤として用いられる樹脂微粒子、金属酸化物の形状係数を規定することが提案されているが、ここで言う外添剤の球形度と凹凸度は、クリーニング部材を用いた機構におけるクリーニング性や付着物の除去性能に大きく関与していることを示唆するものであり、トナー表面からの外添剤の離脱による帶電特性の不安定さ等を改良する目的のものではない。

【0036】トナー粒子の形状に関しては特開平11-174734号公報において、乳化重合により得られた球状トナーに対する外添剤の付着状態が示されている。該公報においては球形度の高いトナー粒子から外添剤が遊離し易いのを、強度の異なる外添工程をとることで現像転写工程におけるトナー飛散等の問題解決を示唆するものである。確かに該公報にて提案されるトナー構成により、球形度の高いトナー粒子が潜在的に持つ外添剤遊離によるトナー飛散やカブリは軽減されるものの、二成分現像剤として用いる場合においては、トナー粒子に係る負荷は現像器内におけるキャリア粒子との摺擦によるところが大きく、現像器内で遊離した外添剤は現像剤と連れ回り、長時間連れ回る状態が続くと現像スリープ表面への外添剤の付着が生じ、それにより二成分現像剤の搬送性が低下しスリープ表面に担持されるトナー量が低下することで、トナー飛散やカブリと言った問題を引き起こす前に、画像濃度の低下が懸念されることになる。

【0037】こう言った点から、近年トナーの流動特性や帶電特性等を改善する目的でトナーに無機微粒子を外

添する方法が提案され、広く用いられている。

【0038】例えば、特開平4-9860号、特開平5-66608号公報等で、疎水化処理を施した無機微粒子若しくは疎水化処理した後更にシリコーンオイル等で処理した無機微粒子を添加、或いは、特開昭61-249059号、特開平4-264453号、特開平5-346682号公報で、疎水化処理無機微粒子とシリコーンオイル処理無機微粒子を併用する方法等が知られている。

【0039】しかしながら、これらの提案等においては流動性を高める効果等は見られるが、より粒径の小さなトナーを用いる場合においては更なる改善の余地が見られ、特にトナー表面からの無機微粒子の欠落、遊離等においては明確ではなく、安定な帯電量を得る上で欠落無機微粒子の量は明確ではない。ある一定量の無機微粒子を添加したとしても、トナー表面に保持される無機微粒子の量が不安定なものであると、高湿環境下等における多数枚画出しにてカブリの増大、画像濃度ムラの発生と言った問題を生じ易くなる。

【0040】外添剤の遊離率に関しては、特開平11-258847号公報等においてシリカ及びチタニア系の外添剤遊離率を規定することで前述の様なスリーブ表面に担持されるトナー量の減少を防ぎ、安定な画像濃度が得られることが示唆されている。しかしながら該公報に至っては、用いられるトナー母粒子は粉碎法によりえられるトナー粒子であり、特別な表面処理等も行っていないことから高い転写性は得られ難く、それにより感光体表面における残余トナーの存在が多くなることも考えられ、フィルミング等といった画像品質に影響を及ぼす問題が発生する可能性が容易に類推できるものである。

【0041】また、最近では特開2000-47417号、特開2000-47418号、特開2000-47425号、特開2000-47426号、特開2000-47479号公報等においては、トナー母粒子と外添剤が付着しているトナーの平均粒径の差を規定することで外添剤の遊離状態を表している。該公報に至っては、外添剤が均一に付着していないトナーの存在がスリーブ表面へ現像剤を規制する部材部位で滞留することで、すり抜け等が発生することを抑制することを示唆している。しかしながら該公報においては、トナーとキャリアを混合調製してなる二成分現像剤に関する記述はなく、現像器内においてトナーが受けるストレス状態が不明である。また、トナーの具体的な製造手段が記載されていないため、トナー粒子への外添剤付着に大きく寄与するパラメーターであるトナー粒子の表面性状が不明であり、示唆される効果が得られるかどうにかに関しては不明な点が多い。

【0042】この様にトナー表面における外添剤の存在が、主に帶電特性の安定化を達成する手段の上で重要であることが明らかになっている。

#### 【0043】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の従来技術の問題点を解決したトナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0044】即ち本発明の目的は、帶電安定性に優れ、長期の使用においても画像濃度が高く、高精細な画像を得ることのできるトナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0045】更に本発明の目的は、転写性の高い非磁性トナーとキャリア粒子を混合してなる二成分現像剤を用いることにより長期間の使用においても画像欠陥の発生しにくい画像形成方法を提供することにある。

#### 【0046】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも結着樹脂と着色剤を含むトナー粒子及び外添剤を有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナー粒子の平均円形度が0.960以上であり、該トナー粒子は、少なくとも酸化チタン微粒子及びシリカ微粒子が外添されており、該トナー粒子表面における該酸化チタン微粒子の個数遊離率( $Y_t$ )が1.00~50.00%であり、該シリカ微粒子の個数遊離率( $Y_s$ )が0.01~4.00%であり、 $Y_t > Y_s$ であることを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

【0047】また、本発明は、感光体表面に帶電部材より像露光を行うことにより該感光体上に静電潜像を形成する潜像形成工程；この静電潜像をトナー担持体に担持されている静電荷像現像用トナーによって現像し、トナー像を形成する現像工程；該トナー像を転写材に中間転写体を介して又は介さずに転写する転写工程；転写材上のトナー像を転写材に定着する定着工程を有する画像形成方法において、該トナーとして上記構成のトナーを用い、該トナー担持体の表面粗さ $R_z$ が5~15 $\mu m$ であることを特徴とする画像形成方法に関する。

#### 【0048】

【発明の実施の形態】本発明者らが鋭意検討を行ったところ、トナーの平均円形度が0.960以上であると、トナーの転写性が非常に良好なものとなることが判明した。これは、トナー粒子と感光体との接触面積が小さく、鏡像力やファンデルワールス力等に起因するトナー粒子の感光体への付着力が低下するためと考えられる。さらに、トナーの円形度が非常に高いため、トナーは現像部で均一で細い穂を形成し潜像に対し忠実な現像を行うことが可能となり、画質の向上が期待できる。

【0049】また、トナーの円形度分布において、モード円形度が0.990以上であると、トナー粒子の多くが真球に近い形状を有することを意味しており、上記作用がより一層顕著になり、転写効率は非常に高いものとなる。

【0050】従って、このようなトナーを用いれば転写効率が高く、転写残トナーが非常に低減するため、帶電

部材と感光体との圧接部におけるトナーが非常に少なくなり、安定した帯電が行われると共にトナー融着が防止され、画像欠陥が著しく抑制されるものと考えられる。

【0051】これらの効果は、転写中抜けの発生しやすい接触転写工程を含む画像形成方法においては、より顕著となって現れる。

【0052】尚、本発明における「平均円形度」とは、粒子の形状を定量的に表現する簡単な方法として用いたものであり、本発明では東亜医用電子製フロー式粒子像分析装置「FPIA-1000」を用いて測定を行い、測定された粒子の円形度を下式により求め、測定された全粒子の円形度の総和を全粒子数で除した値を平均円形度と定義する。

【0053】

【数1】

$$\text{円形度} = \frac{\text{(粒子像と同じ投影面積を持つ円の周囲長)}}{\text{(粒子の投影像の周囲長)}}$$

【0054】また、「モード円形度」とは、円形度を0.40から1.00までを0.01毎に61分割し、測定したトナーの円形度を円形度に応じて各分割範囲に割り振り、円形度頻度分布において頻度値が最大となるピークの円形度である。

【0055】測定方法としては、ノニオン型界面活性剤約0.1mgを溶解している水10mlにトナー約5mgを分散させ分散液を調製し、超音波(20kHz, 50W)を分散液に5分間照射し、分散液濃度を5000～20000個/μlとして、前記装置により測定を行い、平均円形度、ならびに、円形度分布を求める。

【0056】本発明における「平均円形度」とは、トナー粒子の凹凸の度合いの指標であり、トナーが完全な球形の場合1.00を示し、トナー粒子形状が複雑になるほど平均円形度は小さな値となる。

【0057】本発明においてはトナー粒子の平均円形度が0.960以上と、より球形に近づくことで転写特性の向上が達成されるばかりでなく、該トナー形状下で外添される外添剤の遊離率が請求項に示される範囲であることで帶電特性の安定化が図れ、更には現像剤の長寿命化が達成されることを見出した。

【0058】従来より電子写真法に用いられるトナー粒子(磁性及び非磁性)は、一般的に粉碎法と呼ばれる製造手段により得られるものが大半であった。該製造手段は着色剤、熱可塑性樹脂を主とした原材料を溶融、混練後、機械的衝撃力等を加えることでトナー粒子を得るものであるが、その工程からトナー表面の凹凸状態や粒子形状に関しては必ずしも均一な状態ではなく、上記に示すトナー粒子の平均円形度も低い値を示す。

【0059】その様な粒子形状のトナー粒子が、現像容器内等で摩擦混合することにより発生する摩擦帶電特性に関しては、1粒子単位で見る帶電特性の均一化を図るのは難しく、安定な現像特性は得られ難い。

【0060】一般的に摩擦帶電特性を高め均一にさせる手段として、トナー粒子中に荷電制御剤等を含有せたりしてトナー粒子自身の帶電能を高めたりするが、前述の製造手段を用いトナー粒子を得る場合においてはトナー粒子中の分散状態が帶電特性を大きく左右することから、即効性の高い手段として、摩擦帶電に最も寄与するトナー粒子表面で安定な電荷発生を行なうべく、主に無機微粒子を中心とした外添剤が多くの機会で用いられる。

【0061】上記外添剤は、主にヘンシェルミキサー等に代表される混合装置にてトナー粒子表面に機械的、静電的又はメカノケミカル的に付着せしめられるが、粉碎法によって得られたトナー粒子の場合は、その表面における凹部に外添剤がトラップされ易くなり、トナー粒子表面からの外添剤離脱は少なくなる可能性が高い。

【0062】しかしながら、反面、帶電特性と共に得られる効果の一つであるトナー粒子の流動性を損ねたり、それらを補うために過剰の外添剤をトナー粒子表面へ付着させようとすると、外添剤同士が帶電することでトナー飛散を生じたりする場合がある。また、外添剤粒子がトナー粒子表面の凹部に存在することから、トナー粒子同士が摩擦する場合の表面接触点での外添剤の存在量が見かけ上少くなり、トナー粒子同士が飛翔し易くなるスペーサー効果が少なくなることによる転写性の低下が懸念される。

【0063】一方、本発明にて示されるトナー粒子は、重合性单量体組成ものを重合することにより得られる重合トナー粒子であることを特徴とする。該重合トナー粒子は重合性单量体及び着色剤(更に必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤)を均一に溶解又は分散せしめて单量体組成ものとした後、この单量体組成ものを分散安定剤を含有する連続層(例えは水相)中に適当な攪拌機を用いて分散し同時に重合反応を行なせ、所望の粒径を有するトナーを得るものである。この重合法にて得られる重合トナー粒子は、粉碎法により製造されたトナー粒子に比べ、個々のトナー粒子形状がほぼ球形に揃っているために、前述の如くトナー粒子の平均円形度が0.960以上と言う本発明に必須なもの性条件を満たすトナー粒子が得られ易い。

【0064】本発明のトナー粒子においては、粉碎法によつて得られるトナー粒子と同様に、外添剤を重合トナー粒子表面に付着させることを特徴の一つとするが、平均円形度が0.960以上と言つた重合トナー粒子の表面においては凹凸部が少ないために、トナー粒子同士が摩擦する場合の表面接触点で外添剤がスペーサー効果として有効に働き、重合トナー粒子が電子写真プロセスにおける現像部位で飛翔し易くなり、高い転写特性が得られる。

【0065】しかしながら、粉碎法によつて得られるトナー粒子に比べ表面の凹凸部が少ないと、凹部に外添剤がトラップされると言つたことは少なく、粉碎

法によって得られるトナー粒子と同様の手段で重合トナー粒子表面に機械的、静電的に外添剤を付着せしめたとしても、重合トナー粒子同士の摩擦混合等の負荷によって遊離の外添剤が多く生じてしまい、重合トナー粒子の帶電特性が著しく低下する。

【0066】また、メカノケミカル的な手段によって重合トナー粒子表面に外添剤を強固に付着せしめることも容易に考えられるが、付着させる衝撃力が強いために重合トナー粒子表面に外添剤が埋没する様な形になることから、重合トナー粒子の流動性が著しく低下し、現像容器内における混合攪拌性能が低下し帶電特性の立ち上がりが悪化する。

【0067】本発明に係る重合トナー粒子の表面に付着せしめられる外添剤としては、少なくとも酸化チタン微粒子及びシリカ微粒子を用いることが転写特性を高め、且つ安定な帶電特性を得る上で好適であることを見出した。

【0068】該トナー粒子に外添される酸化チタン微粒子は、その平均一次粒径が5～200nmであり、更にシリカ微粒子の平均一次粒径が4～120nmであることが好ましい。

【0069】上記平均一次粒径を維持することで、潜像に対し忠実なドット再現を司ることが可能となる。但し、該一次粒子径の範囲は前述した重合トナー粒子の粒子形状及び外添工程に大きく関わり、平均円形度が0.960以下のトナー粒子に該酸化チタン微粒子及びシリカ微粒子を外添しても、なんら上記に示す効果は得られないものである。

【0070】酸化チタン微粒子及びシリカ微粒子の平均一次粒径が上記範囲を逸脱する様であれば、以下の様な弊害を生ずることが判明した。

【0071】酸化チタン微粒子の平均一次径が5nmよりも小さい場合には、重合トナー粒子の帶電量が著しく低下し、トナー飛散を生じたり、トナー粒子表面に埋め込まれ易いためトナー劣化が早期に生じ易く、耐久性が低下したり、非画像部へのカブリ増大を助長することとなる。

【0072】200nmより大きい場合には、トナー流動性の低下を招き、画像上でのムラやハーフトーン部でのゴースト等と言った画像品質を低下させる原因を生じ易くなる。また、感光体表面への傷をつけ易くなり、クリーニングブレードの如きクリーニング部材等を用いる場合においては該部材を変形又は損傷させると言った問題が生じ易い。更には、トナー帶電量の環境較差が広がることでハンドリングも難しくなる。上記弊害をより少なくするために、酸化チタン微粒子の平均一次径は10～60nmであることが良い。

【0073】一方、シリカ微粒子の平均一次径が4nmよりも小さい場合には、シリカ微粒子の凝集性が強まり、シリカ微粒子の凝集体として存在し易く、凝集体が

像担持体、或いはトナー担持体等を傷つけることによる画像欠陥を生じ易くなり好ましくない。また、凝集性の強いシリカ微粒子は均一に外添され難く、カブリ等が生じる。

【0074】120nmより大きい場合には、トナー粒子の良好な流動性が得られず、トナー粒子への帶電付与が不均一になり易くカブリの増大、トナー飛散等の問題を生じる。

【0075】この様な諸問題を考慮した場合、トナー粒子の帶電分布をより均一にさせる上でシリカ微粒子の平均一次径は10～65nmであることが好ましい。

【0076】酸化チタン微粒子は、その高流動性付与能と共に、重合トナー粒子の帶電特性に多大な影響を与える、湿度依存に大きく関係する環境間での帶電較差を大幅に縮小させる機能を有している。更にシリカ微粒子の粒度分布は比較的ブロードな粒度分布を持つことから、重合トナー粒子間でスペーサー粒子的役割が得られ、本発明に係る重合トナー粒子の粒子形状に起因して得られる高転写性を更に高める手段として好適であることが判明した。

【0077】本発明における酸化チタン微粒子の平均一次径の測定法は、酸化チタン微粒子を透過型電子顕微鏡で観察し、100個の微粒子の長径を測定して個数平均粒子径を求める。トナー粒子上の粒子径は走査型電子顕微鏡で観察し、100個の粒子の長径を測定して個数平均粒子径を求める。

【0078】本発明で用いられる酸化チタンは、その結晶形態としてアナターゼ型、ルチル型、及びその他の結晶系、いずれの結晶形態のものでも使用可能であり、なんら制約されるものではない。また、酸化チタン微粒子の原材料及び製造方法においても特に制約されるものではない。

【0079】本発明の酸化チタン微粒子は帶電特性の安定化を図り、環境特性の向上を目的として、その表面を疎水化処理することが好ましい。

【0080】疎水化剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤の如きカップリング剤が挙げられる。

【0081】具体的に例えばシランカップリング剤としては、一般式R<sub>m</sub>S<sub>i</sub>Y<sub>n</sub>〔式中、Rはアルコキシ基を示し、mは1～3の整数を示し、Yはアルキル基、ビニル基、フェニル基、メタクリル基、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基又はこれらの誘導体を示し、nは1～3の整数を示す。〕で表されるものが好ましい。例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメ

トキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン等を挙げることが出来る。

【0082】その処理量は、酸化チタン微粒子100質量部に対して、好ましくは1~60質量部、より好ましくは3~50質量部である。

【0083】本発明において特に好適なのは、一般式  
 $C_n H_{2n+1} - Si - (OC_n H_{2n+1})_3$

[式中、nは4~12の整数を示し、mは1~3の整数を示す。]で示されるアルキルアルコキシシランカップリング剤である。該アルコキシシランカップリング剤において、nが4より小さいと、処理は容易となるが疎水化度が低く、好ましくない。nが12より大きいと、疎水性が十分になるが、酸化チタン微粒子同士の合一が多くなり、流動性付与能が低下し易い。mは3より大きいと、該アルキルアルコキシシランカップリング剤の反応性が低下して疎水化を良好に行い難くなる。より好ましくは該アルキルアルコキシシランカップリング剤はnが4~8であり、mが1~2であるのが良い。

【0084】アルキルアルコキシシランカップリング剤の処理量も、酸化チタン微粒子100質量部に対して、好ましくは1~60質量部、より好ましくは3~50質量部が良い。

【0085】疎水化処理は1種類の疎水化剤単独で行つても良いし、2種類以上の疎水化剤を使用しても良い。例えば1種類のカップリング剤単独で疎水化処理を行つても良いし、2種類のカップリング剤で同時に、又はカップリング剤での疎水化処理を行つた後、別のカップリング剤で更に疎水化処理を行つても良い。

【0086】本発明において、疎水化剤を用いて酸化チタン微粒子の疎水化処理を行うには以下の様な方法があるが、本発明は特にこれらの方法に制約されるものではない。

【0087】(a) 湿式法による疎水化処理としては、所定量のメタチタン酸微粒子又は酸化チタン微粒子の分散液中で十分に機械的に混合攪拌しながら、所定量の疎水化剤又はその希釈液又はその混合液を添加し、粒子が合一しない様、更に混合攪拌を行う。十分に混合攪拌を行つた後、乾燥、解碎する。

【0088】(b) 乾式法による疎水化処理法例としては、まず所定量の酸化チタン微粒子をブレンダーの如き装置によって攪拌しながら、所定量の疎水化剤又はその希釈液又はその混合液を滴下又はスプレーによって加え十分に混合攪拌する。その後、更に所定量の疎水化剤又は希釈液又はその混合液を加え、十分に混合攪拌する。次に得られた混合ものを加熱し乾燥させる。その後、ブレンダーの如き装置によって攪拌して解碎する。

【0089】特に、メタチタン酸微粒子をスラリー状に分散している水系媒体中にアルキルアルコキシシランカ

ップリング剤を添加してメタチタン酸微粒子を疎水化し、その後加熱処理することにより強度比(Ia/Ib)が5.0~12.0の疎水性酸化チタン微粒子を生成する方法が、一次粒子のレベルで疎水化が均一に行われ、疎水性酸化チタン微粒子の粗大な凝集ものも生成し難いので好ましいものである。

【0090】疎水性酸化チタン微粒子はトナー粒子100質量部に対して、0.1~5.0質量部が適當である。含有量が0.1質量部よりも少ない場合には添加効果が少なくトナー粒子の流動性が低い。含有量が5.0質量部を超える場合にはトナー粒子の流動性が高すぎるために逆に均一な帶電が阻害される。

【0091】本発明において、疎水化処理された酸化チタン微粒子の疎水化度は、40~90%の範囲であることが好ましい。

【0092】疎水化度が40%よりも小さい場合には、トナー粒子の摩擦帶電量が低下し易く、特に高温高湿環境下で帶電量が低下して、トナー飛散、カブリ、画像劣化が生じ易い。また、疎水性酸化チタン微粒子の疎水化度が90%より大きい場合には、疎水性酸化チタン微粒子自身の好適な帶電コントロールが困難となり、特に、低温低湿環境下でトナー粒子がチャージアップし易い。

【0093】疎水性酸化チタン微粒子の疎水化度はメタノール滴定試験を用い、疎水化された表面の疎水化度を確認する。

【0094】供試酸化チタン微粒子0.2gを三角フラスコの水50mlに添加する。メタノールをビュレットから滴定する。この際、フラスコ内の溶液はマグネットスターラーで常時攪拌する。酸化チタン微粒子の沈降終了は、全量が液体中に懸濁することによって確認され、疎水化度は、沈降終了時点に達した際のメタノール及び水の液状混合もの中のメタノールの百分率として表される。

【0095】本発明に係る酸化チタン微粒子のBET比表面積は、100~350m<sup>2</sup>/gの範囲が好ましい。

【0096】疎水性酸化チタン微粒子のBET比表面積が100m<sup>2</sup>/gより小さい場合には、疎水性酸化チタン微粒子の粒径が大きく酸化チタンの凝集体或いは粗大粒子が存在することを示し、トナーの流動性の低下や、感光体表面を傷つけたり、クリーニングブレードの如きクリーニング手段を変形又は損傷させるとする問題が生じ易い。また、疎水性酸化チタン微粒子の粒径が大きいとトナー粒子から遊離し易く、遊離した疎水性酸化チタン微粒子が、多量に現像機内に残留したり、画像形成装置本体内の各種部材に付着し、悪影響を及ぼすため、好ましくない。

【0097】疎水性酸化チタン微粒子のBET比表面積が350m<sup>2</sup>/gより大きい場合には、疎水性酸化チタン微粒子への水分吸着量が多くなり、トナーの帶電特性へ悪影響を及ぼす場合がある。特に、高温高湿環境下で

トナーの摩擦帶電量が低下し、トナー飛散、カブリ、画像劣化が発生し易くなる。

【0098】B E T比表面積の測定は以下の様にして行う。

【0099】B E T比表面積は、例えば湯浅アイオニクス(株)製、全自動ガス吸着量測定装置(オートソープ1)を使用し、吸着ガスとして窒素を用い、B E T多点法により求める。サンプルの前処理としては、50℃で10時間の脱気を行う。

【0100】本発明において、シリカ微粒子の平均一次粒子径の測定法は、走査型電子顕微鏡により拡大撮影したトナーの写真で、更に走査型電子顕微鏡に付属させたXMA等の元素分析手段によって無機微粉末の含有する元素でマッピングされたトナーの写真を対照しつつ、トナー表面に付着或いは遊離して存在している無機微粉末の一次粒子を100個以上測定し、個数平均径を求めることが出来る。

【0101】本発明で用いられるシリカ微粒子は、例えば、ケイ素ハロゲン化ものの蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ微粒子、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカ微粒子の両者が使用可能であるが、表面及びシリカ微粒子の内部にあるシラノール基が少なく、またNa<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>等の製造残滓の少ない乾式シリカ微粒子の方が好ましい。又、乾式シリカ微粒子においては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカ微粒子と他の金属酸化ものの複合微粉体を得ることも可能でありそれらも包含する。

【0102】シリカ微粒子の添加量は、トナー粒子100質量部に対して0.02~3.0質量部であることが好ましい。添加量が0.02質量部未満ではトナー粒子に充分な流動性が得られず、3.0質量部超では定着性が悪くなると共に、遊離のシリカ微粒子が増加してしまう。

【0103】シリカ微粒子は、疎水化処理されたものであることが高温高湿環境下での特性から好ましい。トナー粒子に添加されたシリカ微粒子が吸湿すると、トナー母粒子の帶電量が著しく低下し、トナー飛散が起こり易くなる。

【0104】疎水化処理の処理剤としては、シリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機硅素化合物、有機チタン化合物の如き処理剤を単独で或いは併用して処理しても良い。

【0105】その中でも、シリコーンオイルにより処理したものが好ましく、より好ましくは、シリカを疎水化処理すると同時或いは処理した後に、シリコーンオイル

により処理したものが高湿環境下でもトナー粒子の帶電量を高く維持し、トナー飛散を防止する上で良い。

【0106】シリカ微粒子の処理条件としては、例えば第一段反応としてシリル化反応を行ないシラノール基を化学結合により消失させた後、第二段反応としてシリコーンオイルにより表面に疎水性の薄膜を形成することが出来る。

【0107】上記シリコーンオイルは、25℃における粘度が10~200,000mm<sup>2</sup>/sのものが、更には3,000~80,000mm<sup>2</sup>/sのものが好ましい。10mm<sup>2</sup>/s未満では、無機微粒子に安定性が無く、熱及び機械的な応力により、画質が劣化する傾向がある。200,000mm<sup>2</sup>/sを超える場合は、均一な処理が困難になる傾向がある。

【0108】使用されるシリコーンオイルとしては、例えばジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、α-メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル等が特に好ましい。

【0109】シリコーンオイルの処理の方法としては、例えばシラン化合物で処理されたシリカとシリコーンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合しても良いし、シリカにシリコーンオイルを噴霧する方法を用いても良い。或いは適当な溶剤にシリコーンオイルを溶解或いは分散せしめた後、シリカ微粒子を加え混合し溶剤を除去する方法でも良い。無機微粒子の凝集体の生成が比較的少ない点で噴霧機を用いる方法がより好ましい。

【0110】シリコーンオイルの処理量はシリカ100質量部に対して1~23質量部、好ましくは3~20質量部が良い。

【0111】シリコーンオイルの量が少な過ぎると良好な疎水性が得られず、多過ぎるとカブリ発生等の不具合が生ずる。

【0112】本発明で用いられるシリカは、B E T法で測定した窒素吸着により比表面積が20~350m<sup>2</sup>/g範囲内のものが好ましく、より好ましくは25~200m<sup>2</sup>/gのものが更に良い。

【0113】比表面積はB E T法に従って、前述した比表面積測定装置オートソープ1(湯浅アイオニクス社製)を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、B E T多点法を用いて比表面積を算出した。

【0114】外添剤としての上記酸化チタン微粒子及びシリカ微粒子は、本発明に係る重合トナー粒子の帶電特性を向上させる手段として好適なものであるが、前述の如く、本発明に係る粒子形状の元に、外添剤の遊離離脱が生ずる可能性があるため、本発明においては重合トナー粒子に外添剤を付着させる外添工程を前回転工程と後回転工程の2工程に分け行うことで、重合トナー粒子表面からの外添剤離脱を最小限に抑え、平均円形度が高い

ことによる高転写効率を維持しつつ、安定な帯電特性を呈することを見出したのである。

【0115】特に本発明においては第1の外添工程として酸化チタン微粒子を外添し、その後、第2の外添工程としてシリカ微粒子を加え外添することにより、重合トナー粒子表面からの外添剤の遊離離脱を抑制する効果が得られた。1回の外添工程で酸化チタン微粒子とシリカ微粒子を同時に外添する手段よりも、外添工程を2回に分けることで重合トナー粒子表面からの遊離離脱が抑制される理由としては、酸化チタン微粒子の帯電極性がシリカ微粒子の帯電極性よりも低いが故に、粒子表面における静電的付着力が低く、シリカ微粒子の外添時間より更に長時間負荷を与えることで、メカニカルな付着力が高まることに起因するものと推察される。

【0116】上記外添工程は攪拌混合装置において行われるが、本発明においてはヘンシェルミキサーを用い外添を行うことが望ましく、該ヘンシェルミキサーにおける攪拌翼（攪拌羽根）の回転速度として第1の外添工程時の回転速度を（S1）、第2の外添工程時の回転速度を（S2）とした場合、S1 > S2であることが、本発明の所望である摩擦帯電特性の安定化を図る上でより好適であることが判明した。特に極性の低い酸化チタン微粒子を、トナー粒子表面により強固な静電付着をさせるためには、第1の外添工程で酸化チタン微粒子を外添せしめることでトナー粒子表面へメカニカル付着に近い状態を形成させ、更に第2の外添工程よりも早い速度で攪拌翼（羽根）を回転せしめることで、トナー粒子表面において、より強固な付着特性が得られ、酸化チタン微粒子の持つ、環境間での帯電格差を少なくし安定な帯電特性を導き出すことが可能となる。

【0117】酸化チタン微粒子及びシリカ微粒子の遊離率について説明する。

【0118】酸化チタン微粒子及びシリカ微粒子の遊離率とは、パーティクルアナライザー（PT1000：横河電機（株）製）により測定されたものであり、酸化チタン微粒子の個数遊離率（Y<sub>t</sub>）が1.00%から50.00%、好ましくは3.00%から40.00%、最も好ましくは5.00%から35.00%であることが本発明の1つの必須構成要素であり、シリカ微粒子の個数遊離率（Y<sub>s</sub>）が0.01%から4.00%、好ましくは0.02%から2.90%、最も好ましくは0.05%から1.50%であることが本発明の2つめの必須構成要素である。

【0119】パーティクルアナライザーはJapan Hardcopy 97論文集の65～68ページに記載の原理で測定を行う。具体的には、該装置はトナー等の微粒子を一個づつ、電子密度 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-13}$ 、励起温度3,300K、20,000Kを超える高い電子温度を持つ高温の非熱平衡型プラズマへ導入し、この励起に伴う微粒子の発光スペクトルから発光ものの元素、粒

子数、粒子の粒径を知ることが出来る。

【0120】この中で、「遊離率」とは、結着樹脂の構成元素である炭素原子の発光と、Ti原子及びSi原子の発光の同時性から下記に示す式により求めたものと定義する。

【0121】酸化チタン微粒子の遊離率 (%) = 100 × (Ti原子のみの発光回数 / 炭素原子と同時に発光したTi原子のみの発光回数 + Ti原子のみの発光回数)  
シリカ微粒子の遊離率 (%) = 100 × (Si原子のみの発光回数 / 炭素原子と同時に発光したSi原子の発光回数 + Si原子のみの発光回数)

【0122】ここで、炭素原子とTi原子及びSi原子の同時発光とは、炭素原子の発光から2.6 msec以内に発光したTi原子及びSi原子の発光を同時発光とし、それ以降のTi原子及びSi原子の発光はTi原子及びSi原子のみの発光とする。本発明では酸化チタン微粒子とシリカ微粒子をトナー粒子表面へ外添付着せしめているため、炭素原子とTi原子及びSi原子が同時発光すると言うことは、トナー粒子表面に酸化チタン微粒子及びシリカ微粒子が付着していることを意味し、Ti原子及びSi原子のみの発光は、酸化チタン微粒子及びシリカ微粒子がトナー粒子表面から遊離離脱していることを意味すると言い換えることも可能である。

【0123】具体的な測定方法としては、0.1%酸素含有のヘリウムガスを用い、23℃で湿度60%の環境にて測定を行ない、チャンネル4で炭素原子（測定波長247.860 nm、Kファクターは本体推奨値）、チャンネル2でSi原子（測定波長288.160 nm、Kファクターは本体推奨値）チャンネル3でTi原子（測定波長232.232 nm、Kファクターは本体推奨値）を測定し、一回のスキャンで炭素原子の発光数が $1000 \pm 200$ 個となる様にサンプリングを行い、炭素原子の発光数が総数で10000以上となるまでスキャンを繰り返し、発光数を積算する。このデータを元に、上記計算式を用い、酸化チタン微粒子及びシリカ微粒子の遊離率を算出する。本発明に係る酸化チタン微粒子及びシリカ微粒子の発光強度の測定はPT1000にて推奨されるチャンネルを選択すればなんら構わない。

【0124】酸化チタン微粒子及びシリカ微粒子の遊離率を測定するにあたり、本発明に係るカラートナー粒子（イエロートナー粒子、マゼンタトナー粒子、シアントナー及びブラックトナー粒子）を母材として用いる場合には、炭素原子を測定する任意のチャンネル（本発明においては4チャンネルを使用）の三乗根電圧値を低くした設定にて測定する。

【0125】その理由として、本発明に係るパーティクルアナライザー（PT1000：横河電機（株）製）では元素の原子数（質量）に比例する信号を検出しているが、等価粒径表示（ある元素の発光が得られた時、その元素だけで出来た真球の粒子を仮定したもの）をするた

めに検出された電圧の三乗根をとっている。これを三乗根電圧として規定しているが、原子数の三乗根は粒径に比例するので三乗根電圧は粒子径に比例することになる。

【0126】従つて本発明に係るカラートナー粒子は磁性体を用いた一成分トナー粒子と同じ三乗根電圧の部分を比較した場合、母材トナー粒子における炭素原子の発光強度は結着樹脂成分、着色剤成分等の影響でカラートナー粒子の方が大きくなり、一成分トナー粒子と同じ三乗根電圧値では粒子径の小さい部分までの粒度分布を示すことが出来ず、母剤トナー粒子の正規な粒度分布に対する遊離率を測定する上では、三乗根電圧値を低く設定し測定しなければならないためである。

【0127】この様なことから、本発明においてカラートナー粒子を測定する場合、炭素原子の三乗根電圧は、Low Voltage (1.8 V) に設定にして酸化チタン微粒子及びシリカ微粒の遊離率を測定する。

【0128】尚、本発明に係る遊離率の算出に至ってはノイズレベルを1～3チャンネルは1.5 V設定、4チャンネルは1.3 V設定を行った。

【0129】本発明者らが鋭意検討を行ったところ、酸化チタン微粒子の遊離率が1.00%より少ないと重合トナー粒子の流動性が極端に低下し、現像剤担持体上における現像剤の穂立ちが粗になり易く、ハーフトーン画像等においてガサツキや周方向のムラが発生し易くなる。

【0130】同様にシリカ微粒子の遊離率が0.01%より少ないと多数枚画出し試験の後半、特に高温高湿下でカブリの増大、ガサツキが生じる。一般に、高温環境下では規制部材等のストレスにより外添剤の埋め込みが起り易く、多数枚印刷後はトナー粒子の流動性は初期に比べ劣るものとなってしまい、上記の問題が生じてしまうと考えられる。

【0131】反面、酸化チタン微粒子の遊離率が50.00%超であると、この様な問題は生じ難く、遊離した酸化チタン微粒子がトナー粒子間にて、適度なスペーサー効果を生じ高い転写効率が得られる。しかしながら遊離率が高いことによって、湿度依存に大きく関係する環境間での帶電較差を縮小させる効果が得られず、トナー粒子表面に保持され難い酸化チタン微粒子が、現像時に現像剤担持体上から感光体へ飛翔せず、現像器下部へボタ落ちを生じ、他のプロセス工程（帶電、転写、定着）への部材汚染を引き起こしたり、未定着画像へ遊離飛散した酸化チタン微粒子が付着することで、画像部での白ボチ発生と言った問題を生じ易くなる。

【0132】また、シリカ微粒子においても、前述の如く遊離率が0.01%以上あるとガサツキや周方向のムラ等と言った様な問題は生じ難い。これは、ある程度シリカ微粒子が遊離した状態で存在すると（シリカ微粒子の遊離率が0.01%以上）、トナー粒子の流動性が

良好となるために、耐久による埋め込みが生じ難くなると共に、ストレスによりトナー粒子に付着しているシリカ微粒子の埋め込みが生じても、遊離のシリカ微粒子がトナー粒子表面に付着することによりトナー粒子の流動性の低下が少なくなるためであると考えている。

【0133】一方、シリカ微粒子の遊離率が4.00%より多いと遊離のシリカ微粒子が帶電規制部材を汚染し、カブリの増大を生じ好ましくない。また、この様な状態ではトナー粒子の帶電均一性も損なわれ、転写効率も低下する。更には遊離したシリカ微粒子がスリープ上に付着する可能性が高くなり、このことによってスリープ上への現像剤の搬送性が著しく低下し、コートされる現像剤量が減少することから画像濃度が急激に低下すると言った問題を生ずる。このため、シリカ微粒子の遊離率は0.01～4.00%であることが重要である。

【0134】また、本発明においては、上記酸化チタンの遊離率 ( $Y_t$ ) とシリカの遊離率 ( $Y_s$ ) の関係が、 $Y_t > Y_s$  であることも重要である。この理由としては上記に示される問題点が主たる所であるが、酸化チタン微粒子の遊離率が高い場合に生ずる、遊離した酸化チタン微粒子同士の摩擦帶電は比較的少なくトナー粒子全体の摩擦帶電量に対し大きな影響を与え難くいが、反面、上記関係を逸脱する形でシリカ微粒子の遊離率が高い状態であると、遊離したシリカ微粒子同士の摩擦帶電によるチャージアップが生じ、トナー粒子全体の摩擦帶電量が上昇し、現像・転写と言った電子写真プロセスにおいて弊害を生ずることになるからである。

【0135】本発明者らは、上記に示される酸化チタン微粒子及びシリカ微粒子における遊離率であることが電子写真特性を高める上で重要であることを示唆したが、該遊離率の関係は電子写真プロセス下において、特に現像器内のトナー担持体上の表面粗さ ( $R_z$ ) が5～15  $\mu m$  である時に、更なる効果を発揮することを見出したのである。

【0136】トナー担持体はマグネット極を中心とし、その周りのシリンダー部が一定方向（その電子写真プロセス方式によって順方向、カウンター方向のいずれかに回転する。）に回転することで、帶電付与されたトナー粒子が、規制部材等によって最適な層厚に規制しながら該方向に搬送され、対抗する感光体表面へ電位差、バイアス等が印加され潜像部位にトナー粒子が飛翔し、可視画像を得るものである。

【0137】表面粗さ ( $R_z$ ) が5  $\mu m$  未満であると、トナー担持体上の表面凹凸が少くなり、より鏡面に近い状態になる。この様な表面状態である場合、外添剤の遊離率が本発明の下限値より低いトナー粒子が搬送された場合、トナー粒子及び外添剤微粒子とトナー担持体との接觸点が少くなり急激に現像剤の搬送力が低下し画像濃度低下を招く恐れがある、逆に外添剤の遊離率が本発明の上限値を超えると、現像プロセス工程時に外添剤

のボタ落ちが生じ機内部材の汚染を生ずる。

【0138】一方で表面粗さ( $R_z$ )が $15\mu m$ 超であると、トナー担持体上の表面凹凸が大きくなり、該表面状態下で外添剤の遊離率が本発明の下限値より低いトナー粒子が搬送されると現像剤の搬送量がアップし、トナー担持体上でのトナー層厚規制部材近傍で現像剤のシェアが高まり、機械的衝撃等も加わることで現像剤劣化が促進されてしまう。逆に外添剤の遊離率が本発明の上限値を超えると、トナー担持体上の表面凹凸部に外添剤が蓄積し、現像剤搬送力が急激に低下することによる画像濃度低下と言った問題を生ずることとなる。

【0139】表面の十点平均粗さ $R_z$ はJIS表面粗さB0601に準拠し、測定長を $2.5mm$ として測定した。

【0140】また、クリーニング性あるいは転写性向上等の目的で、さらに一次粒径 $30nm$ を超える、より好ましくは一次粒径 $50nm$ 以上の無機又は有機の球状に近い樹脂微粒子をさらに添加することも好ましい形態のひとつである。例えば球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子、球状樹脂粒子等が好ましく用いられる。

【0141】本発明に用いられるトナーには、実質的な悪影響を与えない範囲内で更に他の添加剤、例えばテフロン(登録商標)粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末、あるいは酸化セリウム粉末、炭化硅素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末などの研磨剤、あるいは例えは酸化アルミニウム粉末などの流動性付与剤、ケーキング防止剤、また、逆極性の有機微粒子、及び無機微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。これらの添加剤も表面を疎水化処理して用いることも可能である。

【0142】上記微粉末をトナーに外添する方法としては、トナー粒子と微粉末を混合・攪拌することにより行う。具体的にはメカノフェュージョン、I式ミル、ハイブリダイザー、ターボミル、ヘンシェルミキサー等が挙げられ、粗粒の発生を防ぐという観点からヘンシェルミキサーを用いることが特に好ましい。

【0143】また、微粒子の遊離率を調整するため、外添時の温度や外添強度を調整する必要がある。一例としてヘンシェルミキサーを用いた場合、外添時の槽内温度は $50^{\circ}C$ 以下であることが好ましい。これ以上の温度であると、熱により外添剤の埋め込みが急激に起こると共に粗粒が発生し、好ましくない。また、ヘンシェルミキサーの羽根の周速としては、外添剤の遊離率を調整するという意味から $20\sim80m/sec$ であることが好ましい。

【0144】トナーに使用される結着樹脂としては、下記の結着樹脂の使用が可能である。

【0145】例えは、ポリスチレン、ポリ- $p$ -クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン- $p$ -クロルスチレン共重

合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル；フェノール樹脂；天然変性フェノール樹脂；天然樹脂変性マレイン酸樹脂；アクリル樹脂；メタクリル樹脂；ポリ酢酸ビニール；シリコーン樹脂；ポリエステル樹脂；ポリウレタン；ポリアミド樹脂；フラン樹脂；エポキシ樹脂；キシレン樹脂；ポリビニルブチラール；テルペン樹脂；クマロンインデン樹脂；石油系樹脂が使用できる。好ましい結着樹脂としては、スチレン系共重合体もしくはポリエステル樹脂が挙げられる。また、架橋されたスチレン系樹脂も好ましい結着樹脂である。

【0146】スチレン系共重合体の重合性单量体として、スチレンモノマーとスチレンコモノマーが用いられるが、スチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えは、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えは、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルのような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；例えは、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルのようなビニルエステル類、例えは、エチレン、プロピレン、ブチレンのようなエチレン系オレフィン類；例えは、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンのようなビニルケトン類；例えは、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルのようなビニルエーテル類；の如きビニル单量体が単独もしくは組み合わせて用いられる。

【0147】本発明において、トナーの結着樹脂のTHF可溶分の数平均分子量は $3,000\sim100万$ (より好ましくは、 $6,000\sim20万$ )がよい。

【0148】本発明において、トナーのTHF可溶分とは、以下の様に調整したものである。

【0149】予めトナーをソックスレー抽出器を用い、トルエン溶剤で $20$ 時間抽出を行い、得られた抽出液をロータリーエバボレーターでトルエンを留去せしめた後、テトラヒドロフラン(THF)に可溶させる。そのようにして得たTHF可溶分を、ポア径が $0.3\mu m$ の

耐溶剤性メンプランフィルターでろ過したサンプルを、ウォーターズ社製150Cを用い、カラム構成は昭和電工製A-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い、分子量分布を測定してTHF可溶分の数平均分子量を測定し得る。

【0150】スチレン系重合体またはスチレン系共重合体は架橋されていても良く、さらに架橋されている樹脂と架橋されていない樹脂との混合樹脂でも良い。

【0151】接着樹脂の架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物を用いてよい。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンのような芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレートのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンの如きジビニル化合物；および3個以上のビニル基を有する化合物が挙げられる。これらは単独もしくは混合物として用いられる。

【0152】架橋剤の添加量としては、重合性单量体100質量部に対して0.001~10質量部が好ましい。

【0153】また、トナーは荷電制御剤を含有しても良い。

【0154】トナーを負帯電性に制御するものとして下記物質がある。例えば、有機金属化合物、キレート化合物が有効であり、さらにモノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属化合物が好ましく用いられる。さらに、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びそれらの金属塩、それらの無水物、それらのエステル類、ビスフェノールの如きこれらのフェノール誘導体類；尿素誘導体；含金属サリチル酸系化合物；含金属ナフトエ酸化合物；ホウ素化合物；4級アンモニウム塩；カリックスアーレン；ケイ素化合物；スチレンーアクリル酸共重合体；スチレンーメタクリル酸共重合体；スチレンーアクリルースルホン酸共重合体；及びノンメタルカルボン酸系化合物が挙げられる。

【0155】トナーを正荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0156】ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物、トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフタルスルフォン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートなどの4級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーク顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーク顔料（レーク化剤としては、りんタングステン酸、

りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアノ化物、フェロシアノ化物など）、高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイドなどのジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートなどのジオルガノスズボレート類；これらを単独で或いは2種類以上組合せて用いることができる。これらの中でも、ニグロシン系、4級アンモニウム塩の如き荷電制御剤が特に好ましく用いられる。

【0157】これらの荷電制御剤は、トナーの樹脂成分100質量部に対して0.01~20質量部、好ましくは0.1~10質量部、より好ましくは0.2~4質量部使用するのが良い。

【0158】本発明に用いられるトナーの着色剤は、黒色着色剤としてカーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い黒色に調合されたものが利用される。

20 【0159】イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. I. ビグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168又は180が好適に用いられる。さらにC. I. ソルベントイエロー93、162等の染料を併用しても良い。

30 【0160】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーク化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C. I. ビグメントレッド2、3、5、6、7、23、48:2、48:3、48:4、57:1、81:1、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221又は254が好適に用いられる。

40 【0161】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーク化合物等が利用できる。具体的には、C. I. ビグメントブルー1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62、66が特に好適に利用できる。

【0162】これらの着色剤は、単独又は混合し更に固溶体の状態で用いることができる。本発明の着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー中の分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、樹脂100質量部に対し1~20質量部添加して用いられる。

【0163】トナー粒子には、固体ワックスが1～40質量%、好ましくは2～30質量%含有されることが好適である。ワックスが1質量%未満であるとオフセット抑制効果が小さく、40質量%を超えるとトナー表面にも偏在するようになり、スリープ汚染等が生じやすくなることで現像スリープ上現像剂量が不均一となりやすく、画像濃度変化が大きくなりやすい。好ましいワックスとして、ゲルパーキュレーションクロマトグラフィ(GPC)によって測定される分子量分布において、重量平均分子量(Mw)／数平均分子量(Mn)が1.45以下であり、かつ溶解度パラメーターが8.4～10.5のワックスを用いることにより、トナーは流動性に優れ、光沢ムラのない均一な定着画像が得られ、さらに定着装置の加熱部材に対する汚染や保存性の低下が生じ難く、かつ定着性及び定着画像の光透過性に優れ、トナーを溶融させて透明性に優れたフルカラーOHPを作成する際に、ワックスの一部または全部が適度に加熱部材を被覆し、トナーがオフセットすることなく、フルカラーOHPが作成でき、かつ良好な低温定着性が発現できることに加えて、圧接部材の長寿命化を達成できる。

【0164】本発明で用いられるトナーに含有されるワックスは、ダブルカラムを用いたGPCによる分子量分布において、重量平均分子量(Mw)／数平均分子量(Mn)が1.45以下、好ましくは1.30以下であることが、定着画像の均一性の点及びトナーの良好な転写性及び感光体に接触して帯電するための接触帯電手段に対する汚染の防止の点で、より好ましい。

【0165】ワックスのMw/Mnの値が1.45を超える場合には、トナーの流動性が低下することにより、定着画像の光沢ムラが生じ易く、さらにトナーの転写性的低下及び接触帯電手段への汚染が生じ易い。

【0166】本発明においてワックスの分子量分布は、ダブルカラムを用いたGPCにより次の条件で測定される。

#### (GPC測定条件)

装置 : GPC-150C (ウォーターズ社製)  
カラム : GMH-HT30cm 2連 (東ソー社製)  
温度 : 135°C  
溶媒 : o-ジクロロベンゼン (0.1%アイオノール添加)

流速 : 1.0ml/min  
試料 : 濃度0.15%の試料を0.4ml注入  
以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリウレタン標準試料により作成した分子量較正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって、重量平均分子量および数平均分子量を算出する。

【0167】本発明に用いられるワックスの融点は、40～150°Cであることが好ましく、より好ましくは5

0～120°Cが特に好ましい。ワックスの融点が40°Cより低い場合は、トナーの耐ブロッキング性に悪影響を及ぼし、多数枚の複写時でのスリープを汚染しやすくなり、画像形成スピードを変えた際にトナーのコートが不均一となり画像濃度ムラが生じやすい。ワックスの融点が150°Cを超える場合は、粉碎法によるトナーの製法において結着樹脂との均一混合に過大のエネルギーが必要になり、重合法によるトナーの製法においても結着樹脂への均一化のために、粘度を高めることによる装置の大型化あるいは相溶する量に限界があるため、多量に含有されることが難しくなるなど好ましくない。

【0168】ワックスの融点は、ASTM D3418-8に準じて測定される吸熱曲線における主体極大ピーク(main peak)値の温度とする。

【0169】ASTM D3418-8に準ずる測定には、例えばパーキンエルマー社製DSC-7を用い行う。装置検出部の温度補正はインジウム亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。サンプルはアルミニウム製パンを用い対照用に空パンをセットし、昇温速度10°C/minで温度20～200°Cの範囲で測定を行う。

【0170】本発明に用いられるワックスの100°Cにおける溶融粘度は、1～50mPa·sであることが好ましく、更に好ましくは3～30mPa·sを有するワックス化合物が特に好ましい。

【0171】ワックスの溶融粘度が1mPa·sより低い場合には、磁性キャリアを用いトナーを現像する際にトナーと磁性キャリア間のズリ力によりダメージを生じやすく、外添剤の埋没やトナー破碎が生じやすく、種々の画像形成スピードに対して、常に安定量の現像剤をコートするのが難しくなる傾向がある。ワックスの溶融粘度が50mPa·sを超える場合には、重合方法を用いてトナーを製造する際、分散質の粘度が高すぎ、均一な粒径を有する微小粒径のトナーを得ることが容易でなく、粒度分布の広いトナーとなりやすい。

【0172】ワックスの溶融粘度の測定は、HAAKE社製VT-500にてコーンプレート型ローター(PK-1)を用い測定する方法が挙げられる。

【0173】さらに、本発明に用いられるワックスは、GPCにより測定される分子量分布が、2つ以上のピーク又は1つ以上のピークと1つ以上のショルダーとを有し、かつ分子量分布において、重量平均分子量(Mw)が200～2000、数平均分子量(Mn)が150～2000であることが好ましい。上述の分子量分布は、単一のワックス又は複数のワックスのいずれで達成しても良く、結果として結晶性が阻害でき、透明性が一層向上することを見い出した。2種以上のワックスをブレンドする方法としては特に制約を受けるものではないが、例えばブレンドするワックスの融点以上においてメディア式分散機(ボールミル、サンドミル、アトライター、

アペックスミル、コボールミル、ハンディミル)を用いて溶融ブレンドすることや、ブレンドするワックスを重合性单量体中へ溶解させ、メディア式分散機にてブレンドすることも可能である。このとき添加物として、顔料、荷電制御剤、重合開始剤を使用しても構わない。

【0174】ワックスの重量平均分子量(Mw)は200~2000、数平均分子量(Mn)は150~200であることが好ましい。より好ましくはMwが200~1500、さらに好ましくは300~1000、Mnは200~1500、さらに好ましくは250~1000であることが良い。ワックスのMwが200未満又はMnが150未満の場合には、トナーの耐ブロッキング性が低下することがある。ワックスのMwが2000超又はMnが2000超の場合には、ワックス自体の結晶性が発現し、透明性が低下することがある。

【0175】本発明に用いいることが可能なワックスとしては、例えばパラフィン系ワックス、ポリオレフィン系ワックス、これらの変性物(例えば、酸化物やグラフト\*



[式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はアルキル基、アルケニル基、アラル基及び芳香族基の如き有機基を示し、nは1~4の整数を示す。有機基は、炭素数1~50、好ましくは2~45、より好ましくは4~30であることが良く、さらに直鎖状があることが好ましい。]

【0180】上記のエステル平衡反応を生成系に移行させるため、大過剰のアルコールを用いるか、水との共沸が可能な芳香族有機溶剤中にてDean-Stark水分離器を用い反応を行う。酸ハロゲン化合物を用い芳香族有機溶剤中にて副生する酸の受容物として塩基を添加しポリエステルを合成する方法も利用できる。

【0181】次に本発明に用いられるトナーを製造するための方法について説明する。本発明に用いられるトナーは、粉碎トナー製法及び重合トナー製法を用いて製造することができる。

【0182】重合トナーの製造法は、特公昭56-13945号公報等に記載のディスク又は他流体ノズルを用い溶融混合物を空気中に霧化し球状トナーを得る方法や、特公昭36-10231号公報、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報に述べられている懸濁重合法を用いて直接トナーを生成する方法や、单量体には可溶で得られる重合体が不溶な水系有機溶剤を用い直接トナーを生成する分散重合法又は水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナーを生成するソープフリー重合法に代表される乳化重合法や、予め一次極性乳化重合粒子を作った後、反対電荷を有する極性粒子を加え会合させるヘテロ凝集法等を用いトナーを製造することができる。

【0183】この中でも、重合性单量体、着色剤及びワ

\*処理物)、高級脂肪酸、およびその金属塩、アミドワックス、及びエステル系ワックスなどが挙げられる。

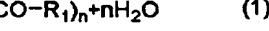
【0176】その中でも、より高品位なフルカラー-OHP画像が得られる点でエステルワックスが特に好ましい。

【0177】本発明に好ましく用いられるエステルワックスの製造方法としては、例えば、酸化反応による合成法、カルボン酸及びその誘導体からの合成、マイケル付加反応に代表されるエステル基導入反応が用いられる。

10 【0178】本発明に用いられるワックスの特に好ましい製造方法は、原料の多様性、反応の容易さから、下記式(1)で示すカルボン酸化合物とアルコール化合物からの脱水縮合反応を利用する方法、又は、下記式(2)で示すハロゲン化合物とアルコール化合物からの反応が特に好ましい。

【0179】

【化1】



ワックスを少なくとも含む单量体組成物を直接重合してトナー粒子を生成する方法で得られる重合トナー粒子が好ましい。

【0184】分散重合法においては、得られるトナーは極めてシャープな粒度分布を示すが、使用する材料の選択が狭いことや有機溶剤の利用が廃溶剤の処理や溶剤の引火性に関する観点から製造装置が複雑で煩雑化しやすい。従って、重合性单量体、着色剤及びワックスを少なくとも含む单量体組成物を水系媒体中で直接重合してトナー粒子を生成する方法が、より好ましい。しかしながら、ソープフリー重合に代表される乳化重合法は、トナーの粒度分布が比較的揃うため有効であるが、使用した乳化剤や開始剤末端がトナー粒子表面に存在した時に環境特性を悪化させやすい。

30 30 【0185】従って、本発明においては、比較的容易に粒度分布がシャープな微粒子トナーが得られる常圧下での、または、加圧下での懸濁重合法が特に好ましい。一旦得られた重合粒子に更に单量体を吸着せしめた後、重合開始剤を用い重合せしめる所謂シード重合法も本発明に好適に利用することができる。

40 40 【0186】本発明に用いられるトナーの好ましい形態としては、透過電子顕微鏡(TEM)を用いたトナーの断層面測定法で、ワックスが外殻樹脂層で内包化されたものである。定着性の観点から多量のワックスをトナーに含有せしめる必要性から、ワックスを外殻樹脂層で内包化せしめることがトナーの保存性や流動性の点で好ましい。内包化せしめない場合のトナーは、ワックスの分散が均一にできず結果的に粒度分布が広くなり、かつ装着へのトナー融着も発生しやすい。

【0187】ワックスを内包化せしめる具体的な方法としては、水系媒体中の材料の極性を主要単量体よりワックスの方を小さく設定し、更に少量の極性の大きな樹脂又は単量体を添加せしめることでワックスを外殻樹脂で被覆した所謂コア-シェル構造を有するトナーを得ることができる。トナーの粒度分布制御や粒径の制御は、難水溶性の無機塩や保護コロイド作用をする分散剤の種類や添加量を変える方法や機械的装置条件、例えばローターの周速・パス回数・攪拌羽根形状等の攪拌条件や容器形状又は、水溶液中での固形分濃度等を制御することにより所定の本発明のトナーを得ることができる。

【0188】本発明においてトナーの断層面を測定する具体的な方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナーを十分分散させた後、温度40℃の雰囲気中で2日間硬化させ得られた硬化物を、四三酸化ルテニウム、必要により四三酸化オスミウムを併用し染色を施した後、ダイヤモンド歯を備えたミクロトームを用い薄片状のサンプルを切り出し透過電子顕微鏡(TEM)を用いトナーの断層形態を測定する。本発明においては、用いるワックスと外殻を構成する樹脂との若干の結晶化度の違いを利用して材料間のコントラストを付けるため、四三酸化ルテニウム染色法を用いることが好ましい。

【0189】本発明のトナー製造方法に直接重合方法を用いる場合においては、以下の如き製造方法によって具体的にトナーを製造することが可能である。単量体中にワックス、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザーの如き攪拌機により分散せしめる。好ましくは単量体組成物の液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度・時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈殿が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50～90℃の温度に設定して重合を行う。また、重合反応後半に昇温しても良く、更に、トナーヒート時の臭いの原因となる未反応の重合性単量体や副生成物等を除去するために反応後半、又は反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・濾過により回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体組成物100質量部に対して水300～3000質量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【0190】重合法を用い直接トナーを得る際の重合性単量体としては、スチレン、o-(m-, p-) -メチルスチレン、m (p-) -エチルスチレンの如きスチレン系単量体；(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸オクチル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸ステアリ

ル、(メタ) アクリル酸ベヘニル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸ジエチルアミノエチルの如き(メタ) アクリル酸エステル系単量体；ブタジエン、イソブレン、シクロヘキセン、(メタ) アクリロニトリル、アクリル酸アミドの如きジエン系単量体が好ましく用いられる。

【0191】トナーの重合法に用いられる極性樹脂としては、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き含窒素単量体の重合体もしくは含窒素単量体とスチレン-不飽和カルボン酸エステルとの共重合体；アクリロニトリルの如きニトリル系単量体；塩化ビニルの如き含ハログン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸の如き不飽和カルボン酸；不飽和二塩基酸；不飽和二塩基酸無水物；ニトロ系単量体の重合体もしくはそれとスチレン系単量体との共重合体；ポリエステル；エポキシ樹脂；が挙げられる。より好ましいものとして、スチレンと(メタ) アクリル酸の共重合体、マイレン酸共重合体、飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂が挙げられる。

【0192】重合開始剤としては、例えは、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレノニトリル)、2, 2'-アゾビス(シクロヒキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレノニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジクシリペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、2, 2-ビス(4, 4-t-ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、トリス-(t-ブチルペルオキシ)トリアジンの如き過酸化物系開始剤；過酸化物を側鎖に有する高分子開始剤；過硫酸カリウム及び過硫酸アンモニウムの如き過硫酸塩；過酸化水素などが使用される。これらは単独で又は2種以上を併用して用いることができる。

【0193】重合開始剤は、重合性単量体100質量部40に対して0.5～20質量部の添加量が好ましい。

【0194】分子量をコントロールするために、公知の架橋剤や連鎖移動剤を添加しても良く、好ましい添加量としては重合性単量体100質量部に対して0.001～1.5質量部である。

【0195】乳化重合、分散重合、懸濁重合、シード重合、ヘテロ凝集法を用いる重合法によって、重合法トナーを製造する際に用いられる分散媒には、適当な無機化合物又は有機化合物の安定化剤を使用することが好ましい。無機化合物の安定化剤としては、例えは、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム

ム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナが挙げられる。有機化合物の安定化剤としては、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸及びその塩、デンプン、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド、ポリ(ハイドロオキシステアリン酸-g-メタクリル酸メチル-e-u-メタクリル酸)共重合体やノニオン系或いはイオン系界面活性剤が挙げられる。

【0196】乳化重合法及びヘテロ凝集法を用いる場合には、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性イオン系界面活性剤及びノニオン系界面活性剤が使用される。これらの安定剤は重合性単量体100質量部に対して0.2~30質量部を使用することが好ましい。

【0197】これら安定化剤の中で、無機化合物を用いる場合、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい粒子を得るために、分散媒中にて該無機化合物を生成させても良い。

【0198】これら安定化剤の微細な分散のために、重合性単量体100質量部に対して0.001~0.1質量部の界面活性剤を使用してもよい。この界面活性剤は上記分散安定化剤の安定化作用を促進するためのものである。その具体例としては、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

【0199】本発明において重合法トナーに用いられる着色剤としては、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要があり、前記着色剤を好ましくは表面改質、たとえば重合阻害のない疎水化処理を施したほうが良い。特に染料系やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。染料系を表面処理する好ましい方法としては、これら染料の存在下に重合性単量体をあらかじめ重合せしめる方法が挙げられ、得られた着色重合体を単量体系に添加する。また、カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理のほか、ポリオルガノシロキサンの如きカーボンブラックの表面官能基と反応する物質で処理を行っても良い。

【0200】本発明に用いられるワックスの融点は、前述したように40~150℃であることが好ましく、より好ましくは50~120℃が特に好ましいが、さらにトナーのワックスの融点は結着樹脂のガラス転移温度よりも高く、その温度差は、好ましくは100℃以下、より好ましくは75℃以下、さらに好ましくは50℃以下であることが良い。

【0201】この温度差が100℃を超える場合には、低温定着性が低下してしまう傾向がある。さらにこの温度差が近すぎる場合には、トナーの保存性を耐高温オフセット性との両立できる温度領域が狭くなることから、好ましくは2℃以上であることが良い。このことから結着樹脂のガラス転移温度は、好ましくは40~90℃、より好ましくは50~85℃であることが良い。

【0202】結着樹脂のガラス転移温度が40℃未満の場合には、トナーの保存性が低下し、かつ流動性が悪化し、良好な画像が得られない傾向がある。結着樹脂のガラス転移温度が90℃を超える場合には、低温定着性が劣るのに加え、フルカラートランスペアレンシーの透過性が悪化してしまう。とりわけ、ハーフトーン部がくすみ、彩度のない投影画像になりやすい。

【0203】結着樹脂のガラス転移温度( $T_g$ )は、ASTM D3418-8に準ずる測定によって行う。例えばパーキンエルマー社製DSC-7を用いて行う。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。サンプルはアルミニウム製パンを用い対照用に空パンをセットし、昇温速度10℃/minで温度20~200℃の範囲で測定を行う。

【0204】本発明に係る静電荷像現像用トナーを二成分現像剤として用いる場合は、以下に説明されるキャリア粒子と称する現像用磁性粒子と混合調製し用いることを特徴とする。

【0205】この場合、使用されるキャリア粒子としては、例えば表面酸化又は未酸化の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類等の金属又はそれらの合金又は酸化物、フェライト、及び結着樹脂中に磁性粉を分散せしめる磁性体分散型樹脂キャリア等が使用出来る。また、その製造方法として特別な制約はない。

【0206】更にまた、帯電調整等の目的で上記キャリア粒子の表面を樹脂等で被覆しても何ら構わらず、その方法としては、樹脂等の被覆材を溶剤中に溶解若しくは懸濁せしめて塗布しキャリア粒子に付着せしめる方法、単に粉体で混合する方法等、従来公知の方法がいずれも適用出来るが、被覆層の安定のためには、被覆材が溶剤中に溶解する方が好ましい。

【0207】上記キャリア粒子の表面への被覆物質としては、トナー材料により異なるが、例えばアミノアクリレート樹脂、アクリル樹脂、或いはそれらの樹脂とスチレン系樹脂との共重合体等が好適である。負帯電する樹脂としては、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン等が帯電系列において負側に位置し好適であるが、必ずしもこれに制約されない。これら化合物の被覆量は、キャリア粒子の帯電付与特性が満足する様に適宜決定すれば良い。

が、一般には総量でキャリア粒子に対し0.1~30質量%（好ましくは0.3~20質量%）である。

【0208】本発明に用いられるキャリア粒子の材質としては結着樹脂中に金属化合物を分散させたコアを持ち、該コア表面を樹脂でコートした磁性体分散型樹脂キャリアを用いることが、本発明に至る問題点を解消し具現化させるにおいて、より好適である。

【0209】該キャリア粒子に用いる金属化合物粒子としては、磁性を示す $MO \cdot Fe_2O_3$ 又は $MO \cdot Fe_2O_4$ の式で表されるマグネタイト又はフェライトが挙げられる。式中、Mは3価、2価或いは1価の金属イオンを示す。Mとしては、Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Ba, Pb, Liが挙げられる。Mは単独或いは複数で用いることが出来る。例えばマグネタイト、Zn-Fe系フェライト、Mn-Zn-Fe系フェライト、Ni-Zn-Fe系フェライト、Mn-Mg-Fe系フェライト、Ca-Mn-Fe系フェライト、Ca-Mg-Fe系フェライト、Li-Fe系フェライト、Cu-Zn-Fe系フェライトの如き鉄系酸化ものが挙げられる。

【0210】また、上記磁性を示す金属化合物と下記非磁性の化合物を混合しても良い。例えば、非磁性の化合物としては、 $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $CrO$ ,  $MnO_2$ ,  $\alpha-Fe_2O_3$ ,  $CoO$ ,  $NiO$ ,  $CuO$ ,  $ZnO$ ,  $SrO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$ が挙げられる。この場合、1種類の金属化合物を用いることも出来るが、特に好ましくは少なくとも2種以上の金属化合物を混合して用いるのが良い。その場合には、比重や形状が類似している粒子を用いるのが結着樹脂との密着性及びキャリアコア粒子の強度を高めるためにより好ましい。例えば、マグネタイトとヘマタイト、マグネタイトと $\gamma-Fe_2O_3$ 、マグネタイトと $SiO_2$ 、マグネタイトと $Al_2O_3$ 、マグネタイトと $TiO_2$ 、マグネタイトと $Ca-Mn-Fe$ 系フェライト、マグネタイトと $Ca-Mg-Fe$ 系フェライトの組み合わせが好ましく用いることが出来る。中でもマグネタイトとヘマタイトの組み合わせが特に好ましく用いることが出来る。

【0211】上記の金属化合物を使用する場合、磁性を示す金属化合物の個数平均粒径は、キャリアコアの個数平均粒径によても変わるが、 $0.02 \sim 2 \mu m$ のものが好ましい。2種以上の金属化合物を用いる場合、磁性を示す金属化合物の個数平均粒径は $0.02 \sim 2 \mu m$ のものが好ましい。他方の金属化合物の個数平均粒径は、 $0.05 \sim 5 \mu m$ のものが好ましい。この場合、磁性粒子の個数平均粒径（平均粒径 $r_a$ ）と他方の金属化合物の個数平均粒径（平均粒径 $r_b$ ）の粒径比 $r_b/r_a$ は、 $1.0 \sim 5.0$ であることが好ましく、より好ましくは $1.2 \sim 5.0$ が良い。この比が $1.0$ 未満であると比抵抗の低い強磁性を示す金属化合物粒子が表面に出

易くなり、キャリアコアの比抵抗を上げ難く、キャリア付着を防止する効果が得られ難くなる。また、この比が $5.0$ を超えると、キャリアの強度が低下し易く、キャリア破壊を引き起こし易くなる。

【0212】上記金属酸化ものの個数平均粒径は、日立製作所（株）製の透過型電子顕微鏡S-800により $5000 \sim 20000$ 倍に拡大した写真画像を用い、ランダムに粒径 $0.01 \mu m$ 以上の粒子を $300$ 個以上抽出し、ニレコ社（株）製の画像処理解析装置Luzex3により水平方向フェレ径をもって金属酸化もの粒径として測定し、平均処理して個数平均粒径を算出した。

【0213】結着樹脂に分散されている金属化合物の比抵抗は、磁性粒子が $1 \times 10^3 \Omega \cdot cm$ 以上の範囲のものが好ましく、特に2種以上の金属化合物を混合して用いる場合には、磁性を示す金属化合物粒子の比抵抗が $1 \times 10^3 \Omega \cdot cm$ 以上の範囲が好ましく、他方の非磁性金属化合物粒子は磁性金属化合物粒子よりも高い比抵抗を有するものを用いることが好ましい。好ましくは、本発明に用いる非磁性化合物の比抵抗は $1 \times 10^8 \Omega \cdot cm$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^{10} \Omega \cdot cm$ 以上のが良い。

【0214】磁性金属化合物粒子の比抵抗が $1 \times 10^3 \Omega \cdot cm$ 未満であると、含有量を減量しても所望の高比抵抗が得られ難く、電荷注入を招き、画質を落したり、キャリア付着を招き易い。また、2種以上の金属化合物を使用する場合には、粒径の大きな金属化合物の比抵抗が $1 \times 10^8 \Omega \cdot cm$ 未満であると、磁性キャリアコアの比抵抗が低くなり、本発明の効果が得られ難くなる。磁性金属化合物の比抵抗測定方法は、キャリア粒子の比抵抗測定方法に準ずる。

【0215】本発明に用いられるキャリア粒子のキャリアコアにおいて、金属化合物の含有量は、 $80 \sim 99$ 質量%が好ましい。金属化合物の量が $80$ 質量%未満であると、帶電性が不安定になり易く、特に低温低湿環境下においてキャリアが帶電し、その残留電荷が残存し易くなるために微粉トナーや外添剤等がキャリア粒子表面に付着し易くなる。更に、適度な比重が得られ難くなる。また、 $99$ 質量%を超えると、キャリア強度が低下して、耐久によるキャリアの割れ等の問題を生じ易くなる。

【0216】本発明に係る好ましい形態としては、2種以上の金属化合物を分散したキャリアコアにおいて、含有する金属化合物全体に占める磁性を有する金属化合物の含有量が $50 \sim 95$ 質量%である。 $50$ 質量%未満であると、コアの高抵抗化は良好になる反面、キャリアとしての磁気力が小さくなり、キャリア付着を招く場合がある。また、 $95$ 質量%を超えると、磁性を有する金属化合物の比抵抗にもよるが、より好ましいコアの高抵抗化が図れない場合がある。

【0217】本発明に用いられるキャリア粒子の結着樹

脂としては、熱硬化性樹脂であり、一部又は全部が3次元的に架橋されている樹脂であることが好ましい。このことにより、分散する金属化合物粒子を強固に結着できるため、キャリアコアの強度を高めることができ、多数枚の複写においても金属化合物の脱離が起こらない。また、コート樹脂を、より良好にコートすることができ、その結果、吸着水分量を本発明の範囲内に制御することが容易になる。

【0218】磁性体分散型キャリアコアを得る方法としては、特に限定を受けるものではないが、本発明においては、モノマーと溶媒が均一である様な溶液中から、粒子を生成する重合法の製造方法、特にキャリアコア粒子中に分散する金属酸化物に、親油化処理を施すことにより粒度分布のシャープな、微粉の無い磁性体分散型樹脂キャリアを得る方法が好適に用いられる。高画質化を達成するために質量平均粒径が1～10μmの様に小粒径トナー粒子の場合、キャリア粒径もトナー粒子に応じて小型化することが好ましく、上述した製造方法ではキャリア粒径が小粒径化しても平均粒径に関係なく微粉の少ないキャリアを製造できる。

【0219】キャリアコア粒子の結着樹脂に使用されるモノマーとしては、ラジカルの重合性モノマーを用いることができる。例えばスチレン；o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-エチルスチレン、p-ターシャリップチルスチレンの如きスチレン誘導体；アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル；メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノメチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ベンジルの如きメタクリル酸エステル類；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリラミド；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、n-ブチルエーテル、イソブチルエーテル、β-クロロエチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、p-メチルフェニルエーテル、p-クロロフェニルエーテル、p-ブロムフェニルエーテル、p-ニトロフェニルビニルエーテル、p-メトキシフェニルビニルエーテルの如きビニルエーテル；ブタジエンの如きエン化合物を挙げることができる。

【0220】これらのモノマーは単独又は混合して使用

することができ、好ましい特性が得られる様な好適な重合体組成を選択することができる。

【0221】前述した様に、キャリアコア粒子の結着樹脂は3次元的に架橋されていることが好ましい。架橋剤としては、重合性の2重結合を一分子当たり2個以上有する架橋剤を使用することが好ましい。架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンの如き芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1, 4-ブタンジオールアクリレート、ネオペンチルグリコールアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールアクリレート、ペンタエリスリстиルトリアクリレート、ペンタエリスリстиルジメタクリレート、ペンタエリスリстиルテトラメタクリレート、グリセロールアクロキシジメタクリレート、N, N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルフォンが挙げられる。2種類以上を適宜混合して使用しても良い。架橋剤は、重合性混合ものに予め混合しておくこともできるし、必要に応じて適宜重合の途中で添加することもできる。

【0222】その他のキャリアコア粒子の結着樹脂のモノマーとして、エポキシ樹脂の出発原料としてなるビスフェノール類とエピクロロヒドリン；フェノール樹脂のフェノール類とアルデヒド類；尿素樹脂の尿素とアルデヒド類、メラミンとアルデヒド類が挙げられる。

【0223】最も好ましい結着樹脂は、フェノール系樹脂である。その出発原料としては、フェノール、m-クレゾール、3, 5-キシレノール、p-アルキルフェノール、レゾルシル、p-t e r-ブチルフェノールの如きフェノール化合物；ホルマリン、パラホルムアルデヒド、フルフラールの如きアルデヒド化合物が挙げられる。特にフェノールとホルマリンの組み合わせが好ましい。

【0224】これらのフェノール樹脂又はメラミン樹脂を用いる場合には、硬化触媒として塩基性触媒を用いることができる。具体的にはアンモニア水、ヘキサメチレンテトラミン、ジエチルトリアミン、ポリエチレンイミンの如きアミン類を挙げることができる。

【0225】尚、キャリア粒子の体積抵抗値は図4に示される装置にて測定される。図4に示すセルAにキャリア粒子を充填し、該キャリア粒子に接する様、電極43及び44を配し、該電極間に電圧を印加し、その時流れる電流を測定することで得た。測定条件としては、23℃、6.5%の環境で充填キャリア粒子と電極との接触面積2cm<sup>2</sup>、厚み1mm、上部電極に10kg、印加電圧100Vである。また、帯電部材に用いる磁性粒子の

体積抵抗値を測定する場合も同様の手段で行う。

【0226】上記キャリア粒子を用い調製された二成分現像剤を使用する現像方法としては、例えば図1に示す様な現像手段を用い現像を行うことができる。具体的には、現像剤担持体に交流電圧を印加して、現像領域に交番電界を形成しつつ、磁気ブラシが電気写真感光体、例えば、感光ドラム1に接触している状態で現像を行うことが好ましい。現像剤担持体(現像スリーブ)11と感光ドラム1の距離(S-D間距離)は、100~1000μmであることがキャリア付着防止及びドット再現性の向上において良好である。100μmより狭いと現像剤の供給が不十分になり易く、画像濃度が低くなり、1000μmを超えると磁極S<sub>1</sub>からの磁力線が広がり磁気ブラシの密度が低くなり、ドット再現性に劣ったり、磁性コートキャリアを拘束する力が弱まりキャリア付着が生じ易くなる。

【0227】交番電界のピーク間の電圧は300~3000Vが好ましく、周波数は500~10000Hz、好ましくは1000~7000Hzであり、それぞれプロセスにより適宜選択して用いることができる。この場合、交番電界を形成するための交流バイアスの波形としては三角波、矩形波、正弦波、或いはDuty比を変えた波形が挙げられる。時にトナー粒子像の形成速度の変化に対応するためには、非連続の交流バイアス電圧を有する現像バイアス電圧(断続的な交番重疊電圧)を現像剤担持体に印加して現像を行うことが好ましい。印加電圧が300Vより低いと十分な画像濃度が得られ難く、また、非画像部のカブリトナー粒子を良好に回収することが出来ない場合がある。また、5000Vを超える場合には磁気ブラシを介して、潜像を乱してしまい、画質低下を招く場合がある。

【0228】良好に帶電したトナー粒子を有する二成分系現像剤を使用することで、カブリ取り電圧(V<sub>bac</sub>k)を低くすることができ、感光体の一次帶電を低めることができるために感光体寿命を長寿命化できる。V<sub>bac</sub>kは、現像システムにもよるが200V以下、より好ましくは150V以下が良い。

【0229】コントラスト電位としては、十分画像濃度が出るように100~400Vが好ましく用いられる。

【0230】周波数が500Hzより低いと、プロセスピードにも関係するが、静電潜像担持体に接触したトナー粒子が現像スリーブに戻される際に、十分な振動が与えられずカブリが生じ易くなる。10000Hzを超えると、電界に対してトナー粒子が追随できず画質低下を招き易い。

【0231】本発明の現像方法で重要なことは、十分な画像濃度を出し、ドット再現性に優れ、且つ磁性キャリア付着の無い現像を行うために現像スリーブ11上の磁気ブラシの感光ドラム1との接触幅(現像当接部)を好ましくは3~8mmにすることである。現像当接部が3

mmより狭いと十分な画像濃度とドット再現性を良好に満足することが困難であり、8mmより広いと、現像剤のパッキングが起き機械の動作を止めてしまったり、また、磁性キャリア付着を十分に抑えることが困難になる。現像当接部の調整方法としては、規制ブレード15と現像スリーブ11との距離を調整したり、現像スリーブ11と感光ドラム1との距離(S-D間距離)を調整することで当接幅を適宜調整する方法がある。

【0232】本発明の画像形成装置は、感光体表面の移動方向に沿って、帯電手段、静電潜像形成手段、現像手段及び転写手段の順に配置されており、転写手段と帯電手段との間、帯電手段と静電潜像形成手段との間、静電潜像形成手段と現像手段との間に、感光体上に残存した転写残トナー粒子を回収し貯蔵するための独立した、クリーニングブレード等のクリーニング手段を有していても良く、また、上記クリーニング手段を有さず、現像手段がトナー像を転写材上に転写した後に像担持体に残留したトナー粒子を回収するクリーニングをも兼ねて行っても良い。

【0233】反転現像の場合、この現像同時クリーニング方法は、現像バイアスによる感光体の暗部電位から現像剤担持体にトナー粒子を回収する電界と、現像剤担持体から感光体の明部電位へトナー粒子を付着させる電界の作用でなされる。

【0234】現像時のみでなく、現像前後時に直流或いは交流のバイアスを印加し、感光体上の残余のトナー粒子を回収できる様な電位に制御しても良い。この時、直流バイアスは、明部電位と暗部電位の間に位置する。

【0235】また、上記接触現像方法の場合、現像同時クリーニング方法においては、感光体と、現像剤を介して感光体表面に對向する現像剤担持体との間に働く電界によって、転写残トナー粒子のクリーニングも行われるので、現像剤担持体表面或いは表面近傍が電位を持ち、感光体表面と現像剤担持体表面の狭い間隙で電界を有する必要性がある。

【0236】また、本発明の画像形成装置の感光体の最表面層の体積抵抗値は10<sup>8</sup>~10<sup>14</sup>Ωcmであることが好ましく、更に好ましくは10<sup>9</sup>~10<sup>13</sup>Ωcmである。

【0237】感光体の最表面層の体積抵抗値が10<sup>8</sup>Ωcmよりも低いと、特に高湿下で潜像が乱され、所謂、画像流れが生じる場合があり、10<sup>14</sup>Ωcmよりも高いと、感光体の帶電が均一に行われ難くなり、カブリ等が生じる場合があることから好ましくない。

【0238】感光体の構成としては、通常、画像形成装置に用いられる感光体と同じで良く、例えば、アルミニウム、SUS等の導電性基体の上に、順に導電層、下引き層、電荷発生層、電荷輸送層、電荷注入層を設ける構成の感光体が挙げられる。

【0239】導電層、下引き層、電荷発生層、電荷輸送

層は、通常、感光体に用いられるもので良い。

【0240】感光体の最表面層として、例えば電荷注入層を用いる場合、結着樹脂として、アクリル樹脂、フェノール樹脂等を用い、体積抵抗値を上記範囲とするためには、上記結着樹脂にSnO<sub>2</sub>等の超微粒子やポリ四フッ化エチレン等の樹脂粒子を適宜分散させれば良い。

【0241】また、感光体において表面層の体積抵抗値の測定は、以下の通りである。

【0242】【感光体表面層の体積抵抗値の測定方法】本発明における感光体の表面層の体積抵抗値は、表面に金を蒸着させたポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に表面層と同様の層(厚さ3μm)を作製し、これを体積抵抗測定装置(ヒューレットパッカード社製4140Bp AMATER)にて、温度23℃、相対湿度65%の環境で100Vの電圧を印加して測定する。

【0243】本発明の画像形成方法は、特にハーフトーンを重視する様なフルカラー画像の出力において、マゼンタ用、シアン用及びイエロー用の3個以上の現像装置が使用され、本発明の現像剤及び現像方法を用い、特にデジタル潜像を形成した現像システムと組み合わせることで、磁気ブラシの影響が無く、潜像を乱さ無いためにドット潜像に対して忠実に現像することが可能となる。転写工程においても微粉カットした粒度分布のシャープなトナー粒子を用いることで高転写率が達成でき、従って、ハーフトーン部、ベタ部共に高画質を達成できる。

【0244】更に初期の高画質化と併せて、本発明の二成分系現像剤を用いることで現像装置内の現像剤にかかるシェアが小さく、多数枚の複写においても画質低下の無い本発明の効果が十分に發揮できる。

【0245】より引き締まった画像を得るために、好ましくは、マゼンタ用、シアン用、イエロー用、ブラック用の現像装置を有し、ブラックの現像が最後に行われることで引き締まった画像を呈することができる。

【0246】図面を参照しながらさらに本発明の画像形成方法について説明する。

【0247】図1において、マグネットローラ2の有する磁力によって搬送スリーブ3の表面に磁性粒子4による帶電用磁気ブラシを形成し、この磁気ブラシを電子写真感光体(以下、「感光体」という)1の表面に接触させ、感光体1を帯電する。搬送スリーブ3には、図示されないバイアス印加手段により帶電バイアスが印加されている。帶電された感光体1に、図示されない露光装置によりレーザ光5を照射することにより、デジタルな静電潜像を形成する。感光体1上に形成された静電潜像は、マグネットローラ6を内包し、図示されないバイアス印加装置によって現像バイアスを印加されている現像スリーブ7に担持された現像剤16中のトナー16aによって、現像される。

【0248】現像装置8は、隔壁13により現像剤室R

1、搅拌室R<sub>2</sub>に区画され、それぞれ現像剤搬送スクリュー12、14が設置されている。搅拌室R<sub>2</sub>の上方には、補給用トナー9を収容したトナー貯蔵室R<sub>3</sub>が設置され、貯蔵室R<sub>3</sub>の下部にはトナー補給口10が設けられている。

【0249】現像剤搬送スクリュー14は回転することによって、現像剤室R<sub>1</sub>内の現像剤を搅拌しながら現像スリーブ7の長手方向に沿って一方に向て搬送する。隔壁13には図の手前側と奥側に図示しない開口が設けられており、スクリュー14によって現像剤室R<sub>1</sub>の一方に搬送された現像剤は、その一方側の隔壁13の開口を通じて搅拌室R<sub>2</sub>に送り込まれ、現像剤搬送スクリュー12に受け渡される。スクリュー12の回転方向はスクリュー14と逆で、搅拌室R<sub>2</sub>内の現像剤、現像剤室R<sub>1</sub>から受け渡された現像剤及びトナー貯蔵室R<sub>3</sub>から補給されたトナーを搅拌、混合しながら、スクリュー14とは逆方向に搅拌室R<sub>2</sub>内を搬送し、隔壁13の他方の開口を通じて現像剤室R<sub>1</sub>に送り込む。

【0250】感光体1上に形成された静電潜像を現像するには、現像剤室R<sub>1</sub>内の現像剤16がマグネットローラ6の磁力により汲み上げられ、現像スリーブ7の表面に担持される。現像スリーブ7上に担持された現像剤は、現像スリーブ7の回転にともない規制ブレード15に搬送され、そこで適正な層厚の現像剤薄層に規制された後、現像スリーブ7と感光体1とが対向した現像領域に至る。マグネットローラ6の現像領域に対応した部位には、磁極(現像曲)N<sub>1</sub>が位置されており、現像極N<sub>1</sub>が現像領域に現像磁界を形成し、この現像磁界により現像剤が穂立ちして、現像領域に現像剤の磁気ブラシが生成される。そして磁気ブラシが感光体1に接触し、反転現像法により、磁気ブラシに付着しているトナーおよび現像スリーブ7の表面に付着しているトナーが、感光体1上の静電潜像の領域に転移して付着し、静電潜像が現像されトナー像が形成される。

【0251】現像領域を通過した現像剤は、現像スリーブ7の回転にともない現像装置8内に戻され、磁極S<sub>1</sub>、S<sub>2</sub>間の反撥磁界により現像スリーブ7から剥ぎ取られ、現像剤室R<sub>1</sub>および搅拌室R<sub>2</sub>内に落下して回収される。

【0252】上記の現像により現像装置8内の現像剤16のT/C比(トナーとキャリアの混合比、すなわち現像剤中のトナー濃度)が減ったら、トナー貯蔵室R<sub>3</sub>からトナー9を現像で消費された量に見あった量で搅拌室R<sub>2</sub>に補給し、現像剤16のT/Cが所定量に保たれる。その容器8内の現像剤16のT/C比の検知には、コイルのインダクタンスを利用して現像剤の透磁率の変化を測定するトナー濃度検知センサー11を使用する。該トナー濃度検知センサーは、図示されないコイルを内部に有している。

【0253】現像スリーブ7の下方に配置され、現像ス

リープ7上の現像剤16の層厚を規制する規制ブレード15は、アルミニウム又はSUS316の如き非磁性材料で作製される非磁性ブレード15である。その端部と現像スリープ7面との距離は150～800μm、好ましくは250～700μmである。この距離が150μmより小さいと、磁性キャリアが凝集してこの間に詰まり現像剤層にムラを生じやすいと共に、良好な現像を行うのに必要な現像剤を塗布しにくく、濃度の薄いムラの多い現像画像が形成されやすい。現像剤中に混在している不用粒子による不均一塗布（いわゆるブレードづまり）を防止するためにはこの距離は150μm以上が好ましい。800μmより大きいと現像スリープ7上へ塗布される現像剂量が増加し所定の現像剤層厚の規制を行いにくく、感光体1への磁性キャリア粒子の付着が多くなると共に現像剤の循環、規制ブレード15による現像規制が弱まりトナーのトリボが低下しカブリやすくなる。

【0254】この磁性キャリア粒子層は、現像スリープ7が矢印方向に回転駆動されても磁気力・重力に基づく拘束力と現像スリープ7の移動方向への搬送力との釣合によってスリープ表面から離れるに従って動きが遅くなる。重力の影響により落下するものである。

【0255】従って、電極NとNの配設位置と磁性キャリア粒子の流動性及び磁気特性を適宜選択することにより、磁性キャリア粒子層はスリープに近いほど磁極N<sub>1</sub>方向に搬送し移動層を形成する。この磁性キャリア粒子の移動により、現像スリープ7の回転に伴って現像領域へ現像剤は搬送され現像に供される。

【0256】また、現像されたトナー像は、搬送されてくる転写材（記録材）17上へ、バイアス印加手段19により転写バイアス印加されている転写手段である転写ブレード18により転写され、転写材上に転写されたトナー像は、図示されていない定着装置により転写材に定着される。転写工程において、転写材に転写されずに感光体1上に残った転写残トナーは、帶電工程において、帶電を調整され、現像時に回収される。

【0257】図3は、本発明の画像形成方法をフルカラー画像形成装置に適用した概略図を示す。また、図3におけるフルカラー画像形成装置においても、感光体上に残存した転写残トナーを回収し貯蔵するための独立したクリーニング手段を有さず、現像手段がトナー像を転写材上に転写した後に像担持体に残留したトナーを回収する現像同時クリーニング方法を行っているものである。

【0258】フルカラー画像形成装置本体には、第1画像形成ユニットP a、第2画像形成ユニットP b、第3画像形成ユニットP c及び第4画像形成ユニットP dが併設され、各々異なった色の画像が潜像形成、現像、転写のプロセスを経て転写材上に形成される。

【0259】画像形成装置に併設される各画像形成ユニットの構成について第1の画像形成ユニットP aを例に

挙げて説明する。

【0260】第1の画像形成ユニットP aは、静電潜像担持体としての直径30mmの感光体20aを具備し、この感光体20aは矢印a方向へ回転移動される。帶電手段としての一次帯電器21aは、直径16mmのスリープの表面に形成された帶電用磁気ブラシが感光体20aの表面に接触するように配置されている。レーザ光22aは、一次帯電器21aにより表面が均一に帶電されている感光体20aに静電潜像を形成するために、図示されていない露光装置により照射される。感光体20a上に担持されている静電潜像を現像してカラートナー像を形成するための現像手段としての現像装置23aは、カラートナーを保持している。転写手段としての転写ブレード24aは、感光体20aの表面に形成されたカラートナー像をベルト状の転写材担持体25によって搬送されて来る転写材（記録材）の面に転写する。この転写ブレード24aは、転写材担持体25の裏面に当接して転写バイアスを印加し得るものである。

【0261】第1の画像形成ユニットP aは、一次帯電器21aによって感光体20aを均一に一次帯電した後、露光装置22aにより感光体に静電潜像を形成し、現像装置23aで静電潜像をカラートナーを用いて現像し、この現像されたトナー像を第1の転写部（感光体と転写材の当接位置）で転写材を担持搬送するベルト状の転写材担持体25の裏面側に当接する転写ブレード24aから転写バイアスを印加することによって転写材の表面に転写する。

【0262】現像によりトナーが消費され、T/C比が低下すると、その低下をコイルのインダクタンスを利用して現像剤の透磁率の変化を測定するトナー濃度検知センサー26で検知し、消費されたトナー量に応じて補給用トナー容器27aからトナーを補給する。なお、トナー濃度検知センサー26は図示されないコイルを内部に有している。

【0263】本画像形成装置は、第1の画像形成ユニットP aと同様の構成で、現像装置に保有されるカラートナーの色の異なる第2の画像形成ユニットP b、第3の画像形成ユニットP c、第4の画像形成ユニットP dの4つの画像形成ユニットを併設するものである。例えば、第1の画像形成ユニットP aにイエロートナー、第2の画像形成ユニットP bにマゼンタトナー、第3の画像形成ユニットP cにシアントナー、及び第4の画像形成ユニットP dにブラックトナーをそれぞれ用い、各画像形成ユニットの転写部で各カラートナーの転写材上への転写が順次行なわれる。この工程で、レジストレーションを合わせつつ、同一転写材上に一回の転写材の移動で各カラートナーは重ね合わせられ、終了すると分離帯電器28によって転写材担持体25上から転写材が分離され、搬送ベルトの如き搬送手段によって定着装置29に送られ、ただ一回の定着によって最終のフルカラー画

像が得られる。

【0264】定着装置29は、一对の直径40mmの定着ローラ30と直径30mmの加圧ローラ31を有し、定着ローラ30は、内部に加熱手段32及び33を有している。

【0265】転写材上に転写された未定着のカラートナ一像は、この定着装置29の定着ローラ30と加圧ローラ31との圧接部を通過することにより、熱及び圧力の作用により転写材上に定着される。

【0266】図3において、転写材担持体25は、無端のベルト状部材であり、このベルト状部材は、34の駆動ローラによって矢印e方向に移動するものである。他に、転写ベルトクリーニング装置35、ベルト従動ローラ36であり、ベルト除電器37を有し、一对のレジストローラ38は転写材ホルダー内の転写材を転写材担持体25に搬送するためものである。

【0267】転写手段としては、転写材担持体の裏面側に当接する転写ブレードに代えてローラ状の転写ローラの如き転写材担持体の裏面側に当接して転写バイアスを直接印加可能な接触転写手段を用いることが可能である。

【0268】さらに、上記の接触転写手段に代えて一般的に用いられている転写材担持体の裏面側に非接触で配置されているコロナ帯電器から転写バイアスを印加して転写を行う非接触の転写手段を用いることも可能である。

【0269】しかしながら、転写バイアス印加時のオゾンの発生量を制御できる点で接触転写手段を用いることが、より好ましい。

【0270】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0271】以下で製造したトナー粒子の粒度分布は、次の測定方法に基づいている。

10

20

30

\*

- ・スチレン
- ・n-ブチルアクリレート
- ・銅フタロシアニン顔料
- ・ジ-*t*-ブチルサリチル酸金属化合物
- ・飽和ポリエステル  
(酸価10mg KOH/g、ピーク分子量8500)
- ・モノエステルワックス  
(Mw: 500、Mn: 400、Mw/Mn: 1.25)

50

上記材料を60℃に加温し、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて、12000rpmにて均一に溶解・分散した。これに、重合開始剤2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレニトリル)10gを溶解し、重合性单量体組成物を調製した。

【0275】前記水系媒体中に重合性单量体組成物を投入し、65℃、N<sub>2</sub>雰囲気下において、クレアミキサー(エムテクニック社製)にて10000rpmで10分

\* 【0272】[トナー粒子の粒度分布測定方法]測定装置としては、コールターカウンターTA-II或いはコールターマルチサイザーII(コールター社製)を用いる。電解液は1級塩化ナトリウムを用いて、約1%NaCl水溶液を調製する。例えば、ISOTON-II(コールターサイエンティフィックジャパン社製)が使用出来る。測定方法としては、前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として、界面活性剤(好ましくはアルキルベンゼンズルホン酸塩)を、0.1~5ml加え、更に測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前期測定装置により、アパー-チャ-として100μmアパー-チャ-を用いて、トナー粒子の体積及び個数を各チャンネルごとに測定して、トナーの体積分布と個数分布とを算出する。それから、トナー粒子の体積分布から求めた質量基準のトナーの質量平均粒径(D4)(各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする)を求める。チャンネルとしては、2.00~2.52μm; 2.52~3.17μm; 3.17~4.00μm; 4.00~5.04μm; 5.04~6.35μm; 6.35~8.00μm; 8.00~10.08μm; 10.08~12.70μm; 12.70~16.00μm; 16.00~20.20μm; 20.20~25.40μm; 25.40~32.00μm; 32.00~40.30μmの13チャンネルを用いる。

【0273】<1>トナー粒子の製造:

<トナー粒子1の製造>イオン交換水710質量部に、0.1M-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液450質量部を投入し、60℃に加温した後、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて、13000rpmにて攪拌した。これに1.0M-CaCl<sub>2</sub>水溶液68質量部を徐々に添加し、リン酸カルシウム化合物を含むpH6の水系媒体を得た。

【0274】一方、

160質量部
34質量部
6質量部
2質量部
10質量部

間攪拌し、重合性单量体組成物を造粒した。その後、水系媒体をパドル攪拌翼で攪拌しつつ、80℃に昇温し、pHを6に維持しながら8時間の重合反応を行った。

【0276】重合反応終了後、冷却し、pH2となるように塩酸を加えリン酸カルシウム化合物を溶解させた後、ろ過、水洗、乾燥、分級をして、重合粒子(トナー粒子)を得た。

【0277】得られた重合粒子(トナー粒子)100質

量部に対して、下記の外添剤2種をヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）にて、第1の外添工程として下記第1の外添剤を添加し1900 rpmの回転数で1分間外添を行い、その後、第2の外添工程として下記第2の外添剤を添加し1700 rpmの回転数で7分間外添を行い、トータル8分間の外添工程を行った。

【0278】その後、300メッシュ（目開き53μm）の篩で粗粒を除去し、負帶電性のシアントナー粒子1を得た。シアントナー粒子1の質量平均粒径は7.8 μmであり、平均円形度0.974であり、2 μm以下のトナー粒子が7.9個数%、酸化チタン微粒子の遊離率(Yt)が18.5%、シリカ微粒子の遊離率(Ys)が0.04%であった。

## &lt;トナー粒子2の製造&gt;

- ・テレフタル酸／フマル酸／無水トリメリット酸／ビスフェノールAの誘導体からなるポリエステル樹脂
- ・銅フタロシアニン顔料
- ・ジーt-ブチルサリチル酸のアルミ化合物

\* 【0279】(1) 第1の外添剤（疎水性酸化チタン微粒子0.7質量部）

酸化チタン微粒子100質量部に対して水媒体中でn-ヘキシルトリメトキシシラン12質量部で疎水化処理した物であり、BET比表面積が100 m<sup>2</sup>/gであり、トナー粒子上の個数平均粒径35 nmである。

【0280】(2) 第2の外添剤（疎水性シリカ微粒子0.7質量部）

シリカ微粒子100質量部に対して気相中でヘキサメチルジシラザン10質量部で疎水化処理したものであり、BET比表面積が40 m<sup>2</sup>/gであり、トナー粒子上の個数平均粒径32 nmである。

\* 【0281】

上記材料をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、二軸押出式混練機により溶融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1～2 mm程度に粗粉碎し、次いで機械式粉碎方式（川鉄重工社製）による微粉碎機で微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級して、重量平均粒径が6.8 μmである負摩擦帶電性のシアントナー粒子を得た。

【0282】得られたシアントナー粒子に、シアントナー粒子1の製造と同様に2種の外添剤を外添して負帶電性のシアントナー粒子2を調製した。シアントナー粒子2は、質量平均粒径6.8 μm、平均円形度0.957、2 μm以下のトナー粒子が31.2個数%、酸化チタン微粒子の遊離率(Yt)が35.6%、シリカ微粒子の遊離率(Ys)が0.06%であった。

【0283】<トナー粒子3の製造>トナー粒子1の製造例において、ヘンシェルミキサーのかわりに、V型ブレンダーを使用する以外は同様にして、酸化チタン微粒子の遊離率(Yt)が52.3%、シリカ微粒子の遊離率(Ys)が4.12%のシアントナー粒子3を得た。

【0284】<トナー粒子4の製造>銅フタロシアニン顔料のかわりにキナクリドン顔料12質量部を使用すること以外は、トナー粒子1の製造と同様にしてマゼンタ色の重合粒子（トナー粒子）を得た。得られた重合粒子にトナー粒子1の製造と同様にして外添剤2種を外添して負帶電性のマゼンタトナー粒子4を調製した。マゼンタトナー粒子4は、質量平均粒径7.7 μm、平均円形度0.975、2 μm以下のトナー粒子が8.3個数%、酸化チタン微粒子の遊離率(Yt)が22.3%、シリカ微粒子の遊離率(Ys)が0.07%であった。

【0285】<トナー粒子5の製造>銅フタロシアニン顔料のかわりにC.I.ピグメントイエロー180を6質量部およびソルベントイエロー93を4質量部使用す

10

\* 【0281】

100質量部

4質量部

4質量部

ること以外は、トナー粒子1の製造と同様にしてイエローの重合粒子（トナー粒子）を得た。得られた重合粒子にトナー粒子1の製造と同様にして外添剤を外添して負帶電性のイエロートナー粒子5を調製した。イエロートナー粒子5は、質量平均粒径7.4 μm、平均円形度が0.973、2 μm以下のトナー粒子が10.5個数%、酸化チタン微粒子の遊離率(Yt)が20.0%、シリカ微粒子の遊離率(Ys)が0.06%であった。

【0286】<トナー粒子6の製造>銅フタロシアニン顔料のかわりにカーボンブラック15質量部を使用すること以外は、トナー粒子1の製造と同様にしてブラック色の重合粒子（トナー粒子）を得た。得られた重合粒子にトナー粒子1の製造と同様にして外添剤を外添して負帶電性のブラックトナー粒子6を調製した。ブラックトナー粒子6は、質量平均粒径8.4 μm、平均円形度が0.978、2 μm以下のトナー粒子が6.8個数%、酸化チタン微粒子の遊離率(Yt)が27.5%、シリカ微粒子の遊離率(Ys)が0.09%であった。

【0287】<トナー粒子7の製造>トナー粒子1の製造において、シリカとして、シリカ微粉体100質量部に対して気相中でヘキサメチルジシラザン20質量部で

疎水化処理したものであり、BET比表面積が230 m<sup>2</sup>/gであり、トナー粒子上の個数平均粒径7 nmであるシリカを使用する以外は同様にして、質量平均粒径7.5 μm、平均円形度0.980、2 μm以下のトナー粒子が7.7個数%、酸化チタン微粒子の遊離率(Yt)が22.5%、シリカ微粒子の遊離率(Ys)が0.01%であるシアントナー粒子7を得た。

【0288】<トナー粒子8の製造>トナー粒子1をさらに、ハイブリタイザー（奈良機械社製）で処理して、酸化チタン微粒子の遊離率(Yt)が2.5%、シリカ微粒子の遊離率(Ys)が0.00%のシアントナー粒

50

子8を得た。

【0289】<トナー粒子9の製造>製造例2のシアントナー粒子をさらに、ハイブリタイザー（奈良機械社製）で処理して、質量平均粒径7.1μm、平均円形度0.963、2μm以下のトナー粒子が22.1個数%、酸化チタン微粒子の遊離率(Yt)が25.90%、シリカ微粒子の遊離率(Ys)が0.05%であるシアントナー粒子9を得た。

【0290】<トナー粒子10の製造>製造例1において、第1の外添工程と第2の外添工程におけるヘンシェルミキサーの回転数を、1900rpmと同一にする以外は同様にして、質量平均粒径7.8μm、平均円形度0.975、2μm以下のトナー粒子が7.5個数%、シリカ微粒子の遊離率(Ys)が0.01%、酸化チタン微粒子の遊離率(Yt)が2.50%であるシアントナー粒子10を得た。

【0291】<トナー11の製造>製造例1において、\*

<2>磁性キャリア粒子の製造：

<磁性キャリア粒子1の製造>

- ・フェノール(ヒドロキシンゼン)
- ・37質量%のホルマリン水溶液
- ・水
- ・シラン系カップリング剤で表面処理されたマグネタイト微粒子  
(50%粒径0.22μm、体積抵抗値 $3 \times 10^5 \Omega \text{cm}$ )
- ・シラン系カップリング剤で表面処理された  
 $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子  
(50%粒径0.38μm、体積抵抗値 $6 \times 10^9 \Omega \text{cm}$ )
- ・25質量%のアンモニア水

上記材料を四ツロフラスコに入れ、攪拌混合しながら60分間で85℃まで昇温保持し、120分間反応・硬化させた。その後30℃まで冷却し500質量部の水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗し、風乾した。次いでこれを減圧下( $665 \text{ Pa} = 5 \text{ mmHg}$ )150~180℃で24時間乾燥して、フェノール樹脂をバインダ樹脂とする磁性キャリアコア(A)を得た。磁※



50質量部

80質量部

50質量部

280質量部

120質量部

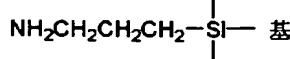
15質量部

で表されるγ-アミノプロピルトリメトキシシランの5質量%メタノール溶液を塗布した。

【0296】磁性キャリアコア粒子(A)の表面は、0.2質量%γ-アミノプロピルトリメトキシシランで処理されていた。塗布中は、磁性キャリアコア(A)に剪断応力を連続して印加しながら、塗布しつつメタノールを揮発させた。磁性キャリアコア粒子(A)の表面に

【0297】

【化3】



が存在しているのが確認された。

\* 第1の外添工程におけるヘンシェルミキサーの回転数を1200rpm、第2の外添工程に於けるヘンシェルミキサーの回転数を1500rpmとする以外は同様にして、質量平均粒径7.8μm、平均円形度0.975、2μm以下のトナー粒子が8.3個数%、シリカ微粒子の遊離率(Ys)が3.10%、酸化チタン微粒子の遊離率(Yt)が42.50%であるシアントナー粒子11を得た。

【0292】<トナー粒子12の製造>製造例1において、2種の外添剤を1回の外添工程(ヘンシェルミキサーにて、1700rpmの回転数で6分間外添)で同時に外添する以外は同様にして、質量平均粒径7.6μm、平均円形度0.976、2μm以下のトナー粒子が7.8個数%、酸化チタン微粒子の遊離率(Yt)が48.70%、シリカ微粒子の遊離率(Ys)が2.31%であるシアントナー粒子12を得た。

【0293】

30※性キャリアコア(A)には、30℃/80%、24hr放置後0.4質量%の吸着水が存在していた。

【0294】得られた磁性キャリアコア(A)の表面に、下記一般式(3)

【0295】

【化2】

【0298】上記処理機内のシランカップリング剤で処理された磁性キャリアコア粒子(A)を70℃で攪拌しながら、シリコーン樹脂SR2410(東レダウコーニング(株)製)を、シリコーン樹脂固形分として20%になるようトルエンで希釈した後、減圧下で添加して、0.5質量%の樹脂被覆を行った。

【0299】以後、窒素ガスの雰囲気下で2時間攪拌しつつ、トルエンを揮発させた後、窒素ガスによる雰囲気下で140℃、2時間熱処理を行い、凝集をほぐした後、200メッシュ(75μmの目開き)以上の粗粒を除去し、磁性キャリア粒子1を得た。

【0300】得られた磁性キャリア粒子1のSF-1は50 108、50%粒径は36μm、体積抵抗値は $9 \times 10$

<sup>13</sup>  $\Omega \text{ cm}$ 、 $79.6 \text{ KA/m}$ における飽和磁化 $41 \text{ Am}^2/\text{k g}$ であり、残留磁化は $5.3 \text{ Am}^2/\text{k g}$ 、真比重は $3.71$ であり、嵩密度は $1.87 \text{ g/cm}^3$ であった。

【0301】<3>感光体の製造：

<感光体1の製造>感光体は負帯電用の有機光導電物質を用いた感光体であり、 $\phi 30 \text{ mm}$ のアルミニウム製のシリンダー上に機能層を5層設けた。

【0302】第1層は導電層であり、アルミニウムシリンダーの欠陥などをならすため、またレーザ露光の反射によるアモレの発生を防止するために設けられている厚さ約 $20 \mu \text{m}$ の導電性粒子分散樹脂層である。

【0303】第2層は正電荷注入防止層(下引き層)であり、アルミニウム基体から注入された正電荷が感光体表面に帶電された負電荷を打ち消すのを防止する役割を果たし、 $6-66-610-12$ -ナイロンとメトキシメチル化ナイロンによって $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度に抵抗調整された厚さ約 $1 \mu \text{m}$ の中抵抗層である。

【0304】第3層は電荷発生層であり、ジスアゾ系の顔料を樹脂に分散した厚さ約 $0.3 \mu \text{m}$ の層であり、レーザ露光を受けることによって正負の電荷対を発生する。

【0305】第4層は電荷輸送層であり、ポリカーボネート樹脂にヒドラゾンを分散したものであり、P型半導体である。従って、感光体表面に帶電された負電荷はこの層を移動することはできず、電荷発生層で発生した正電荷のみを感光体表面に輸送することができる。

【0306】第5層は電荷注入層であり、光硬化性のアクリル樹脂に $\text{SnO}_2$ 超微粒子、更に帯電部材と感光体との接触時間を増加させて、均一な帯電を行うために粒径約 $0.25 \mu \text{m}$ の四フッ化エチレン樹脂粒子を分散したものである。具体的には、酸素欠損型の低抵抗化した粒径約 $0.03 \mu \text{m}$ の $\text{SnO}_2$ 粒子を樹脂に対して $120$ 質量%、更に四フッ化エチレン樹脂粒子を $20$ 質量%、分散剤を $1.0$ 質量%分散したものである。

【0307】これによって感光体1の表面層の体積抵抗値は、荷電輸送層単体の場合 $5 \times 10^{15} \Omega \text{ cm}$ だったのに比べ、 $8 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}$ にまで低下した。

【0308】<4>帯電部材に用いる磁性粒子の製造  
<磁性粒子aの製造> $\text{MgO}$ を $10$ 質量部、 $\text{MnO}$ を $1$ 質量部、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を $80$ 質量部それぞれ微粒化した後、水を添加混合し、造粒した後、 $1300^\circ\text{C}$ にて焼成し、粒度を調整した後、平均粒径 $22 \mu \text{m}$ のフェライト芯材(飽和磁化 $63 \text{ Am}^2/\text{k g}$ )を得た。

【0309】このフェライト芯材に、イソプロポキシリソステアロイルチタネット $10$ 質量部をトルエン $9$ 質量部/水 $1$ 質量部に混合させたものを、 $0.1$ 質量部となるように表面処理して、 $50\%$ 粒径が $25.5 \mu \text{m}$ 、体積抵抗値が $7 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$ の磁性粒子aを得た。

【0310】【実施例1】上記で得られた磁性キャリア粒子1(92質量部)とシアントナー粒子1(8質量部)をV型混合機で混合し、二成分系シアン現像剤1とした。

【0311】次に、市販の複写機GP55(キヤノン製)の現像装置を図1に示す如く改造した。具体的には、現像スリーブとしては $\phi 16 \text{ mm}$ のSUSスリーブをサンドblast処理によって表面形状を表面粗さ $R_z = 12.0 \mu \text{m}$ に調整したものを使用した。

【0312】帯電部材としては、図1に示す磁気ブラシ帶電器を用いて磁性粒子aを使用し、感光体の当接部に對して逆方向に $100\%$ で回転させ、直流/交流電界( $-700 \text{ V}, 1.5 \text{ kHz}/1.2 \text{ kVpp}$ )を重畠印加し、感光体1を帯電させる。また、クリーニングユニットを取り外し、現像コントラスト $250 \text{ V}$ 、カブリとの反転コントラスト $-150 \text{ V}$ に設定し、不示図の現像バイアス印加手段から図2の非連続の交流電圧を有する現像バイアスを印加し、定着装置を加熱ローラ、加圧ローラともに、表層をPFA(4フッ化エチレン-ペルオロアルキルビニルエーテル共重合体)で $1.2 \mu \text{m}$ 被覆したローラに変更し、且つ、オイル塗布機構を除去した構成に改造した。

【0313】画像面積 $25\%$ のオリジナル原稿を使用し、 $23^\circ\text{C}/60\%$ (以下、「N/N」とも記載する)、 $23^\circ\text{C}/5\%$ (以下、「N/L」とも記載する)、 $32.5^\circ\text{C}/90\%$ (以下、「H/H」とも記載する)の各環境で、それぞれCLC80g紙(キヤノン販売社製)を用いて通紙試験を行い、以下の評価方法に基づいて評価した。

【0314】結果を表1に示すが、表1からわかるよう良好な結果が得られた。

【0315】(1) 画像濃度

画像濃度は、反射濃度計 X-Rite 504(X-Rite社製)を使用して、オリジナル画像濃度 $1.5$ でCLC80g紙(キヤノン販売社製)に形成された画像の4角、及び中央の5点平均の相対濃度として測定した。

【0316】(2) ハーフトーン再現性

オリジナル画像濃度 $0.4$ を用いて(1)同様相対濃度を測定し、5点の最大濃度差として測定した。

◎:  $0.00 \sim 0.05$

○:  $0.05 \sim 0.10$ 未満

△:  $0.10 \sim 0.15$ 未満

×:  $0.15$ 以上

【0317】(3) カブリ

画出し前の普通紙の平均反射率 $D_r$ (%)をリフレクтомeter(東京電色株式会社製の「REFLECTOME TER MODEL TC-6DS」)によって測定した。一方、普通紙上にベタ白画像を画出しし、次いでベタ白画像の反射率 $D_s$ (%)を測定した。カブリ(%)

は下記式から算出する。

$$【0318】 F_{og} (\%) = D_r (\%) - D_s (\%)$$

◎: 0. 4%未満

○: 0. 4~0. 8%未満

△: 0. 8~1. 2%未満

×: 1. 2%以上

【0319】 [比較例1] 実施例1において、シアントナー粒子2を使用する以外は同様にして行ったところ、表1に示すようにH/H下条件でハーフトーン再現性が低下しカブリ抑制も悪化したので、一部の評価をしただけで中止した。これは、トナー粒子の平均円形度が小さいために、トナー粒子の帶電均一性が低下したためと推測される。

【0320】 [比較例2] 実施例1において、シアントナー粒子3を使用する以外は同様にして行ったところ、表1に示すようにH/H下条件で画像濃度ムラが悪化し、カブリ抑制も悪化したので、一部の評価をしただけで中止した。これは、外添剤の遊離率が大きいので、トナー粒子の帶電均一性が低下したためと推測される。

【0321】 [比較例3] 実施例1において、シアントナー粒子8を使用する以外は同様にして行ったところ、表1に示すようにN/L下の通紙条件でカブリが悪化し、画像濃度が低下した。これは、外添剤の遊離率が小さいので、トナー粒子の流動性が低下したためと推測される。

【0322】 [実施例2] 実施例1において、シアントナー粒子7を使用する以外は同様にして行ったところ、カブリ抑制がわずかに悪化したものの、表1に示すよう良好な結果が得られた。これは、シリカの一次粒子径が小さいので、トナー粒子表面への埋め込みが若干多くなり、現像剤の循環が若干不均一になったためと推測される。

【0323】 [実施例3] 実施例1において、シアントナー粒子9を使用する以外は同様にして行ったところ、N/L下でカブリ抑制が、またH/H下でハーフトーン再現性が若干悪化したものの、表1に示すように良好な結果が得られた。これは、トナー粒子の平均円形度が若

干小さいために、帶電性が若干不均一になったためと推測される。

【0324】 [実施例4] 実施例1において、シアントナー粒子10を使用する以外は同様にして行ったところ、N/L下でカブリ抑制及びハーフトーン再現性が若干悪化したものの、表1に示すように良好な結果が得られた。これは、外添剤の遊離率が若干小さいために、流動性が若干不均一になったためと推測される。

【0325】 [実施例5] 実施例1において、シアントナー粒子11を使用する以外は同様にして行ったところ、H/H下でカブリ抑制及びハーフトーン再現性が若干悪化したものの、表1に示すように良好な結果が得られた。これは、外添剤の遊離率が若干大きいために、帶電性が若干不均一になったためと推測される。

【0326】 [実施例6] イエロートナー粒子5、マゼンタトナー粒子4、シアントナー粒子1、ブラックトナー粒子6を使用し、図3の画像形成装置を用いて、フルカラー画像を作成したところ、表1に示すように実施例1と同様に良好な結果が得られた。

【0327】 [実施例7] 実施例1に使用した現像剤を使用して、スリープRzを4 μm、7 μm、12 μm、14 μm、18 μmとし、画像比率を2%、6%、10%、25%、35%、50%と変化させ、N/N下で連続で2000枚の通紙を行った。結果を表2に示す。

【0328】 表2より、Rzが小さいと、画像比率の高い領域でカブリが増え、画像濃度低下が生じやすいことがわかる。一方、Rzが大きいと、ハーフトーン再現性が低下することがわかる。

【0329】 [実施例8] 実施例1において、シアントナー粒子12を使用する以外は同様にして行ったところ、表1に示すようにカブリが若干悪化したものの、画像濃度及びハーフトーン再現性は良好であった。これは、酸化チタン微粒子の遊離率が若干大きいために帶電特性が不安定になったためと推測される。

【0330】

【表1】

評価結果

		画像濃度								初期								初期 3万枚								初期 9万枚							
		初期				3万枚				初期				3万枚				初期				3万枚				初期 9万枚							
		NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH					
実施例1	No1	1.60	1.48	1.62	1.45	1.44	1.51	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎				
比較例1	No2	1.46	1.41	1.58	1.38	1.36	1.67	◎	○	○	△	×	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	○	○	○	○	○				
比較例2	No3	1.36	1.16	1.62	中止	中止	中止	○	×	△	中止	中止	△	×	×	中止	中止	△	×	×	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止	中止				
比較例3	No8	1.45	1.41	1.53	1.40	1.18	1.61	○	○	○	○	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△				
実施例2	No7	1.49	1.40	1.63	1.43	1.36	1.67	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
実施例3	No9	1.45	1.38	1.48	1.42	1.35	1.52	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△				
実施例4	No10	1.46	1.41	1.65	1.38	1.32	1.67	◎	○	○	◎	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△				
実施例5	No11	1.45	1.44	1.52	1.50	1.47	1.52	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△				
実施例6	No5	1.41	1.45	1.60	1.42	1.40	1.43	◎	○	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
	No4	1.43	1.41	1.45	1.45	1.42	1.47	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
	No1	1.39	1.42	1.41	1.42	1.45	1.43	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
実施例7	No6	1.41	1.43	1.41	1.46	1.43	1.42	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
実施例8	No12	1.38	1.41	1.42	1.42	1.41	1.43	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△				

【0331】

【表2】

		Rz									
		4 μm		7 μm		12 μm		14 μm		18 μm	
		画像 濃度	カット- ン 再現性								
2%		1.45	○	○	1.43	○	1.48	○	1.50	○	○
6%		1.43	○	○	1.45	○	1.51	○	1.53	○	○
10%		1.46	○	△	1.47	○	○	1.49	○	○	○
25%		1.32	○	△	1.46	○	△	1.53	○	1.55	○
35%		1.36	○	△	1.44	○	△	1.62	○	○	○
50%		1.31	○	△	1.29	○	△	1.51	○	1.54	○
(画像比率 (%)											

[実施例7]

## 【0332】

【発明の効果】本発明によれば、外添剤としての酸化チタン微粒子とシリカ微粒子の遊離率を制御することで、種々の画像比率のオリジナル原稿を使用しても、画像不良の生じないフルカラー画像が提供される。さらに、重合トナー粒子を使用することで、現像器内でのストレスを軽減し、長期にわたり高精細画像を提供することが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の画像形成装置の一つの実施の形態である図を示す。

【図2】実施例1で用いられる画像形成装置に使用される現像バイアスの非連続の交流電界を有するバイアスを示す。

【図3】本発明のフルカラー画像形成装置の一つの実施の形態である図を示す。

【図4】本発明の磁性キャリアの体積抵抗値を測定する装置を説明する図を示す。

## 【符号の説明】

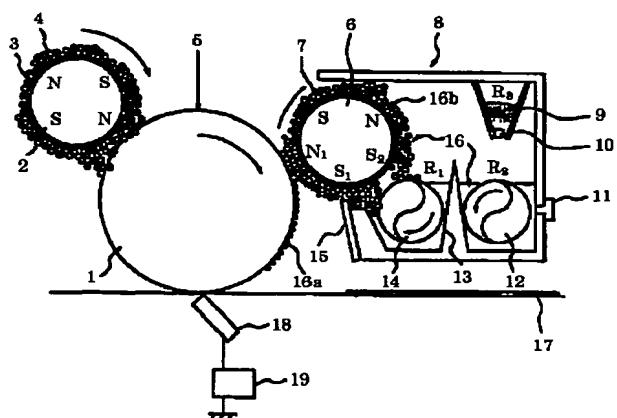
- 1 感光ドラム
- 2 マグネットローラー
- 3 搬送スリーブ
- 4 磁性粒子
- 5 レーザー光
- 6 マグネットローラー
- 7 現像スリーブ
- 8 現像装置
- 9 トナー粒子
- 10 トナー粒子補給口
- 11 トナー濃度検知センサー
- 12 現像剤搬送スクリュー
- 13 隔壁
- 14 現像剤搬送スクリュー
- 15 規制ブレード
- 16 現像剤
- 17 転写材（記録材）
- 18 転写ブレード
- 19 バイアス印加手段
- Pa、Pb、Pc、Pd 画像形成ユニット
- 20a 感光体
- 21a 一次帯電器
- 22a レーザー光
- 23a 現像装置
- 24a 転写ブレード
- 25 転写材担持体
- 26 トナー濃度検知センサー
- 27a 補給用トナー粒子容器
- 28 分離帯電器
- 29 定着装置
- 30 定着ローラー
- 31 加圧ローラー
- 32 加熱装置
- 33 加熱装置
- 34 駆動ローラー
- 35 転写ベルトクリーニング装置
- 36 ベルト従動ローラー
- 37 ベルト除電器
- 38 レジストローラー
- 39a トナー粒子補給口

4 0 転写材給紙ローラー  
 4 1 a バイアス印加手段  
 4 2 定着ローラー清掃部材  
 4 3 電極  
 4 4 電極  
 4 5 ガイドリング

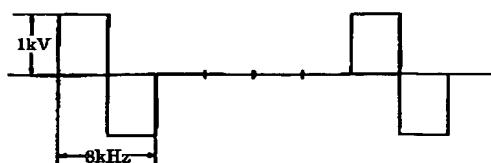
\* 4 6 電流計  
 4 7 電圧計  
 4 8 定電圧装置  
 4 9 測定サンプル  
 5 0 絶縁物

\*

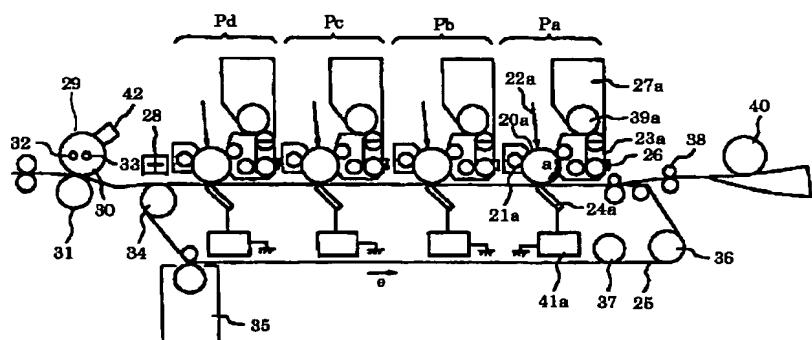
【図1】



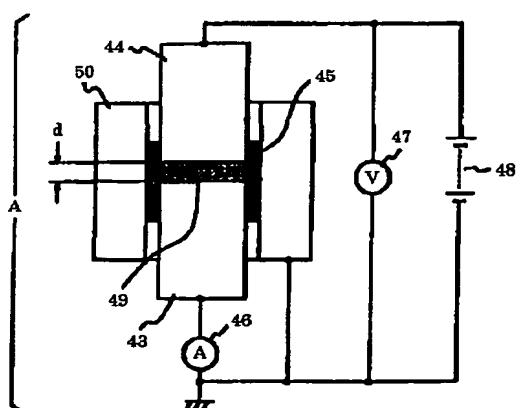
【図2】



【図3】



【図4】



## フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
 G 03 G 9/09  
 9/087  
 9/10  
 15/08      識別記号 5 0 1

F I  
 G 03 G 15/08  
 9/08  
 テーマコード<sup>7</sup> (参考)  
 5 0 1 C  
 3 4 4  
 3 6 1  
 3 8 1  
 3 8 4

(72) 発明者 御厨 裕司  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
 ノン株式会社内  
 (72) 発明者 吉崎 和巳  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
 ノン株式会社内  
 (72) 発明者 中山 憲一  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
 ノン株式会社内

(72) 発明者 池田 直隆  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
 ノン株式会社内  
 F ターム(参考) 2H005 AA06 AA08 AA15 AA21 AB06  
 AB10 CA21 CB07 CB13 DA01  
 EA05 EA07 EA10 FA01  
 2H077 AA37 AC16 AD06 EA03 FA01  
 GA12